

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА И КАЛИЕВЫХ ТИТАНАТОВ – ИНДИКАТОРНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕТАСОМАТОЗА В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ¹

© 2021 г. В. Г. Бутвина^{а, *}, О. Г. Сафонов^{а, b, **}, С. С. Воробей^{b, c}, Е. В. Лиманов^а, С. А. Косова^а, К. В. Ван^а, Г. В. Бондаренко^а, В. К. Гаранин^б

^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Акад. Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

^сИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: butvina@iem.ac.ru

**e-mail: oleg@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 01.12.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

В статье обобщены ранее полученные и новые экспериментальные данные по изучению реакций образования флогопита и хромсодержащих калиевых титанатов групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита – индикаторных минералов различных стадий модального метасоматоза в верхней мантии. Реакции образования флогопита, исследованные в системе гранат-ортопироксен в присутствии флюида H_2O-KCl при 3 и 5 ГПа и 900–1000°C, моделируют процессы флогопитизации в гранатовых перидотитах и пироксенитах. Эксперименты продемонстрировали закономерные изменения содержаний Са и Сг в гранате, Al в пироксенах, а также состава новообразованного флогопита, в зависимости от концентрации калиевого компонента (KCl или K_2CO_3) во флюиде. Эксперименты по образованию калиевых титанатов (имэнгита, матиасита и прайдерита) в системе хромит-рутил/ильменит- $K_2CO_3-H_2O-CO_2$ при 3.5 и 5 ГПа и 1200°C доказали, что эти минералы могут образовываться в ходе реакций хромита с калиевым водно-карбонатным флюидом, но для реализации этих реакций необходимы дополнительные источники титана. В качестве них выступают рутил и ильменит, которые сами по себе обычно являются продуктами модального метасоматоза перидотитов. Тем самым эксперименты подтвердили вывод о том, что образование титанатов характеризует наиболее продвинутые стадии метасоматоза в мантийных перидотитах. Эксперименты продемонстрировали, что образование калиевых титанатов следует за образованием флогопита, а образование ассоциаций указанных титанатов с флогопитом характеризует более высокие концентрации калиевого компонента во флюиде, чем образование одного флогопита. Взаимоотношения между различными титанатами также является функцией активности калиевого компонента во флюиде и, вероятно, давления. Выявленные в экспериментах закономерности хорошо иллюстрируют особенности минеральных ассоциаций и изменения составов минералов в метасоматизированных перидотитах литосферной мантии.

Ключевые слова: верхняя мантия, перидотит, мантийный метасоматоз, флогопит, калиевые титанаты, эксперимент при высоких P и T , калиевые флюиды

DOI: 10.31857/S0016752521080021

ВВЕДЕНИЕ

Согласно определению, введенному в петрологическую литературу в начале 1980-х годов (напр. Harte, 1983; Bailey, 1982, 1987; Menzies, Hawke-

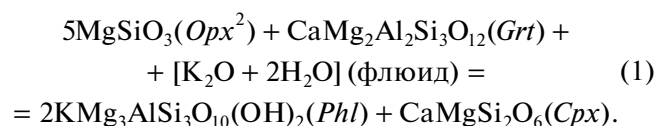
sworth, 1987), под модальным мантийным метасоматозом (*modal mantle metasomatism*) понимают процесс преобразования мантийных пород под воздействием внешних флюидов и расправов вне зависимости от их происхождения и состава, ведущий к образованию в перидотитах и эклогитах мантии новых нехарактерных для них минералов, таких как амфиболы, флогопит, апатит, разнооб-

¹ К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по doi 10.31857/S0016752521080021.

разные карбонаты и сульфиды, титанит, ильменит, рутил и другие более редкие минералы. Многочисленные исследования ксенолитов в кимберлитах и базальтоидах демонстрируют, что модальный метасоматоз пород мантии не является одноактным процессом, а осуществляется в несколько стадий, как правило, с возрастающим эффектом. Проявление этих стадий выражается в последовательном появлении тех или иных минеральных фаз, так что стадийность метасоматических преобразований отражена не только в сериях ксенолитов от гранатовых или шпинелевых гарцбургитов и лерцолитов до флогопит- и амфибол-содержащих верлитов, но также часто в отдельных ксенолитах, где различные метасоматические минералы замещают друг друга (Jones et al., 1982; Erlank et al., 1987; Waters, Erlank, 1988; O'Reilly, Griffin, 1988; Lloyd et al., 1991; Konzett et al., 2000; van Achterbergh et al., 2001; Creighton et al., 2009).

Термодинамический анализ минеральных парагенезисов метасоматизированных мантийных пород (Сафонов, Бутвина, 2016; Сафонов и др., 2019; Safonov et al., 2019) показывает, что наряду с такими параметрами как летучесть кислорода, активность воды и углекислоты, важнейшими интенсивными параметрами эволюции минеральных систем в ходе мантийного метасоматоза являются активности щелочных компонентов во флюидах и расплавах, производящих этот процесс. Особенно этот вывод важен в отношении калия, что выражается в широком разнообразии в метасоматизированных породах мантии калиевых и калийсодержащих минералов, которые характеризуют различные этапы метасоматических преобразований.

Среди этих минералов флогопит является ведущим минеральным индикатором метасоматоза пород верхней мантии и активности калия в этом процессе. Он активно образуется вплоть до полного преобразования изначальных гранатовых и шпинелевых перидотитов через флогопит-содержащие перидотиты без граната и первичной шпинели во флогопитовые верлиты (Jones et al., 1982; Erlank et al., 1987; Waters and Erlank, 1988; Lloyd et al., 1991; Konzett et al., 2000; van Achterbergh et al., 2001; O'Reilly, Griffin, 2013). Моделью появления флогопита в гранатовых перидотитах в ходе их взаимодействия с калиевыми водными флюидами является реакция (Kushiro, Aoki, 1968; Safonov et al., 2019):



В гранатовых перидотитах реакция (1) выражена в виде флогопит содержащих реакционных

структур вокруг граната, которые сопровождаются активным разложением ортопироксена и новообразованием клинопироксена, причем даже в гарцбургитах, изначально не содержавших этот минерал (Schulze, 1995; van Achterbergh et al., 2001). Для этих структур характерно появление новой хромсодержащей шпинели за счет разложения хромсодержащего граната, что связано с ограниченным вхождением Cr и Ti в продукты реакции (1). Термодинамическое моделирование (Сафонов, Бутвина, 2016; Сафонов и др., 2019; Safonov et al., 2019) демонстрирует, что реакция происходит в очень широком интервале активности H_2O , от <0.1 до 1.0 , отвечающей составам флюида от водных флюидов до концентрированных водно-солевых флюидов и карбонатных расплавов с различным содержанием воды. Результаты термодинамических оценок подтверждаются экспериментами по изучению реакций образования флогопита в перидотитах с участием как флюидов $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ (Сафонов, Бутвина, 2013; Лиманов и др., 2020), так и флюидов и водосодержащих карбонатных расплавов $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{CO}_3$ (Edgar, Arima, 1984; Сокол и др., 2015). Очевидным является тот факт, что проявление реакции (1) обуславливается высоким средством K к Al, которое активно проявляется уже на начальных стадиях метасоматоза, когда модальные отношения гранат/пироксен в перидотитах еще высоки.

Дальнейшее усиление метасоматоза, обычно сопровождающееся ростом активности щелочных компонентов, приводит к реакциям пироксенов без участия богатых Al фаз. Примером может служить реакция образования калиевого рихтерита: $8\text{En} + \text{Di} + [1/2\text{K}_2\text{O} + 1/2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}] = \text{KRich} + 2\text{Fo}$, которая, по-видимому, будет осуществляться в интервале давлений стабильности этого амфибола в перидотитовых ассоциациях (до ~ 15 ГПа; напр. Konzett, Fei, 2000). Образование других K-Na фаз, где щелочи связаны с такими компонентами как Cr, Ti, Fe^{3+} , в верхнемантийных перидотитах обычно соответствуют еще более продвинутому метасоматическим изменениям (Сафонов, Бутвина, 2016). Таковыми являются разнообразные K-Na-Va содержащие титанаты с высоким содержанием хрома: минералы матиасит-линдслеитовой и хоторнеит-имэнгитовой групп и прайдерит. Они встречены в основном в метасоматизированных обогащенных хромом перидотитах в ассоциациях с флогопитом, калиевым рихтеритом, низкоглиноземистым клинопироксеном, где отсутствует гранат (см. табл. 1), а шпинель отличается высокой магнезиальностью и хромистостью. Экспериментальные данные по стабильности K-Va-титанатов (рис. 1) представлены многочисленными работами по их синтезу из смесей простых оксидов и лишь ограничивают область P-T условий их возможного образования

² Аббревиатура минералов представлена в статье (Whitney, Evans, 2010).

Таблица 1. Распространение прайдерита, имэнгита и матиасита в природе (литературные данные)

Минерал	Формула	Группа	Изоморфизм Ва↔К	Парагенетические минералы	Местонахождение
Прайдерит (<i>Pri</i>)	$A^{2+}B^{2+}Ti_7O_{16}-A^{+2}B^{2+}Ti_7O_{16}-$ $A^{2+}B^{3+}Ti_6O_{16}-A_2^{+3}B_2^{3+}Ti_6O_{16}$ А-К, Ва, В-Сг, Тi, Mg, Fe, Al	Голландитовая	Ва- <i>Pri</i> – К-Сг- <i>Pri</i>	<i>Chr, Phl, Ilm, Cr-Di, En, KRich, LIMA, Rt, Ilm</i>	Лампроиты (Prider, 1939; Norigish, 1951); лейцитовые лампроиты (Jaques et al., 1989); метасоматизированные перидотитовые ксенолиты из кимберлитов (Konzett et al., 2013; Giuliani et al., 2012; Naemura et al., 2015; Haggerty, 1987); включения в алмазах (Jaques et al., 1989); Сг-прайдерит встречен только в метасоматизированных перидотитах (Haggerty, 1987, 1991; Konzett et al., 2013; Giuliani et al., 2012; Naemura et al., 2015); и др.
Имэнгит (<i>Yim</i>)	$AM_{12}O_{19}$ К(Сг, Тi, Mg, Fe, Al) ₁₂ O ₁₉	Магнетоплюмби- товая	НАУУИМ*	<i>Ol, Cr-Prp, Chr, Phl, Ilm, Cr-Di, En, Ap, Zrn, KRich, LIMA, Rt, Ilm</i>	Кимберлитовая даяка (Dong et al., 1983); кимберлиты (Nixon, Condliffe, 1989; Kiviets et al., 1998); включения в алмазах (Bulanova et al., 2004); и др.
Матиасит (<i>Ma</i>)	$AM_{21}O_{38}$ К(Сг, Тi, Mg, Fe, Al) ₂₁ O ₃₈	Кричтонитовая	LIMA*	<i>Phl, Di, KRich, Nb-Cr-Rt, Mg-Cr-Nb Ilm, Chr</i>	Метасоматизированные перидотиты из кимберлитов (Erlank and Rickard, 1977; Smyth et al., 1978; Jones et al. 1982; Konzett et al., 2000, 2013); включения в Сг-пирропах (Rezvyukhin et al., 2018) и алмазах (Sobolev, Efimova, 2000); и др.

* НАУУИМ – минералы изоморфного ряда хоторнеит – имэнгит; LIMA – минералы изоморфного ряда линдслеит-матиасит.

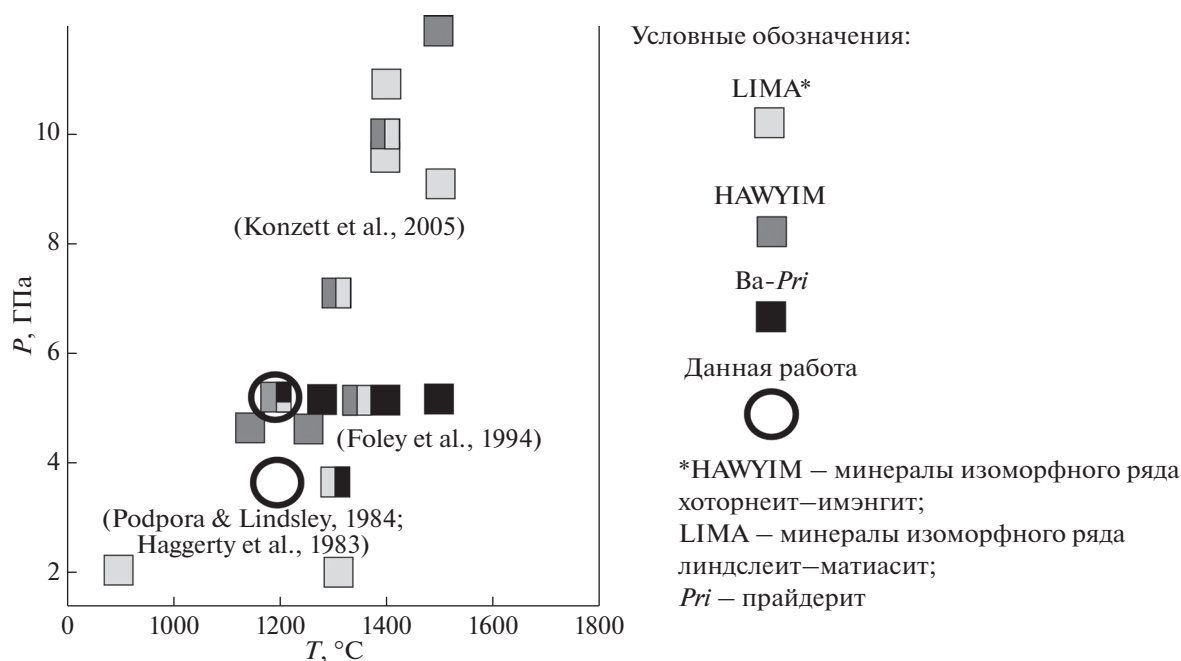


Рис. 1. *P-T* условия синтеза К–Ва титанатов.

(Foley et al., 1994; Konzett et al., 2005). Они не воспроизводят реальные реакции образования этих минералов в мантийных ассоциациях, обусловленные воздействием богатых щелочами флюидов/расплавов на Cr и Ti-содержащие минералы перидотитов. Эксперименты (Бутвина и др., 2019; Butvina et al., 2020) показали возможность образования указанных титанатов по хромиту в присутствии водно-карбонатных калиевых флюидов и дополнительных титаносодержащих фаз (ильменита, рутила) при 5 ГПа, а также подтвердили широкую область существования различных титанатов в отношении состава флюида.

Таким образом, флогопит и титанаты представляют собой минералы, индикаторные для проявлений мантийного метасоматоза на его начальных и наиболее продвинутых стадиях. Цель данной статьи – обобщить ранее полученные нами и новые экспериментальные данные по изучению метасоматических реакций образования флогопита в системе гранат–энстатит–H₂O–KCl при давлениях 3 и 5 ГПа и температурах 900 и 1000°C и хромосодержащих калиевых титанатов групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита в системе рутил/ильменит–K₂CO₃–H₂O–CO₂ при давлениях 3.5 и 5 ГПа и температуре 1200°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходные вещества

В качестве исходных веществ в экспериментах по изучению реакций образования флогопита в

системе гранат–ортопироксен в присутствии флюида H₂O–KCl (табл. 2) использовались смеси пироба (гелевая смесь), синтетического Mg(OH)₂ и природного кварца в расчете на MgSiO₃ + H₂O. В них добавлялись гроссуляр или кноррингит (гелевые смеси), а KCl вводился в расчете на необходимые значения X_{KCl} = мол. KCl/(KCl + H₂O) в стартовом флюиде (табл. 2). KCl использовался с целью определить возможность вхождения Cl во флогопит и сравнить полученные результаты с данными по концентрации Cl в природных флогопитах (напр. Frezzotti, Ferrando, 2018).

В экспериментах по изучению реакций образования калиевых титанатов в качестве исходного компонента использовался природный хромит, который смешивался с порошком синтетического TiO₂ или природного ильменита в соотношениях 1 : 1 или 2 : 1 по массе. Хромит состава (Mg_{0.49–0.54}Fe_{0.50–0.54}Mn_{0.01–0.02}Zn_{0.01–0.02})(Al_{0.17–0.20}Cr_{1.55–1.61}Fe_{0.10–0.22}Ti_{0.03–0.07})O₄ был отобран из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Пионерская, Архангельская кимберлитовая провинция. Ильменит состава Fe_{0.98}Mg_{0.01}Mn_{0.06}Ti_{0.93}Al_{0.01}Nb_{0.01}O₃ представляет ксенокристалл из кимберлита трубки Удачная, Якутия. В качестве флюидной составляющей использовалась смесь K₂CO₃ и щавелевой кислоты в соотношениях 9 : 1; 7 : 3; 5 : 5; 3 : 7; 1 : 9 по массе. Смеси хромит + TiO₂ смешивались с “флюидной” смесью в соотношениях 4 : 1 и 9 : 1, а хромит + ильменит – в соотношении 9 : 1 по массе. Использование K₂CO₃ и CO₂ в экспери-

Таблица 2. Условия и результаты экспериментов по флогопитизации при 3 и 5 ГПа

Система	X _{KCl}	T, °C	P, ГПа	t, ч	Фазовый состав продуктов опытов
Пироп–энстатит + H ₂ O–KCl, РЕН	0	1000	5	24	Grt + Opx + L
	0.05	1000	5	24	Grt + Opx + L
	0.1	1000	5	24	Grt + Opx + Phl + L
	0.2	1000	5	24	Opx + Phl + Ky + L
	0.4	1000	5	24	Phl + L
	0	900	5	48	Grt + Opx + L
	0.05	900	5	48	Grt + Opx + L
	0.1	900	5	48	Grt + Opx + Phl + Ky + L
	0.2	900	5	48	Grt + Opx + Phl + L
	0.4	900	5	48	Phl + L
Гроссуляр–пироп–энстатит + + H ₂ O–KCl, ГРЕН	0	1000	5	54	Grt + Opx + Cpx + L
	0.05	1000	5	45	Grt + Opx + L
	0.1	1000	5	48	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.2	1000	5	44	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.4	1000	5	48	Phl + Cpx + L
	0	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + L
	0.05	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + L
	0.1	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.2	900	3	6	Grt + Opx + Cpx + Phl + L
	0.4	900	3	6	Opx + Cpx + Phl + L
Кноррингит–пироп–энстатит + + H ₂ O–KCl, КРЕН	0	1000	5	29	Grt + Opx + L
	0.05	1000	5	48	Grt + Opx + L
	0.1	1000	5	48	Grt + Opx + Phl + L
	0.2	1000	5	49	Grt + Opx + Phl + Ky + L
	0.4	1000	5	45	Phl + L

ментах обусловлено данными об ассоциациях калиевых титанатов с карбонатами фазами (Giuliani et al., 2012; Naemura et al., 2015; Rezvukhin et al., 2018).

Аппараты высокого давления

Эксперименты проводились на аппаратах высокого давления типа наковальня с лункой (НЛ) в ИЭМ РАН. Для экспериментов при 5 ГПа были задействованы аппараты НЛ-13Т с тороидальным уплотнением ячейки, который работает с применением пресса с усилием 500 тонн (Литвин, 1991). Давление создается путем одноосного сжатия пуансонов, имеющих на рабочих поверхностях лунки диаметром 14 мм. Ячейки из литографского камня, используемые на этой установке, оснащены графитовыми трубчатými нагревателями высотой 8 мм, с внешним диаметром 7 мм и внутренним диаметром 5.5 мм. Эксперименты при 3 и 3.5 ГПа проведены на аппарате высокого давления НЛ-40 (Литвин, 1991), где давление создается путем одноосного сжатия пуансонов с лунками диа-

метром 41 мм. Ячейки, изготовленные из литографского камня, оснащены графитовыми трубчатými нагревателями высотой 16 мм, с внешним диаметром 24 мм и внутренним диаметром 22 мм. В качестве передающей давление среды в ячейках для аппаратов обоих типов использовались вставки из прессованной смеси MgO и гексагонального VN в соотношении 3 : 1 по массе, которые также выполняли роль держателей ампул и их изоляторов от графитового нагревателя.

Давление в опытах на обоих типах установок задавалось с точностью ±0.1 ГПа по калибровке на основе стандартных переходов в Bi. Температура в опытах на установке НЛ-13Т контролировалась по кривой зависимости температуры от мощности тока, построенной по показаниям термопары Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₆ толщиной 0.5 мм. Ошибка измерения температуры в этих опытах оценивается на уровне ±20°C. Температура в опытах на установке НЛ-40 контролировалась непосредственно по показаниям термопары Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₆ толщиной 0.5 мм.

В качестве контейнеров для стартовых веществ использовались платиновые капсулы округлой формы диаметром 5.5–6 мм, изготовленные из листа толщиной 0.2 мм и вмещающие примерно 20 мг стартового вещества. Капсулы сваривались с помощью электродуговой аргоновой импульсной сварки PUK-04. Они помещались в центр ячейки между вставками из прессованной смеси MgO–BN.

Аналитические методы исследования

Электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ продуктов экспериментов проводился на растровом электронном микроскопе CamScan MV2300 с энергодисперсионными микроанализаторами INCA-Energy-250 и Tescan Vega-II XMU, оснащенных системой регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450 в режиме EDS при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 400 пА и диаметре электронного пучка 157–180 нм (для анализа химического состава) или 60 нм (для получения изображений). Составы сосуществующих фаз в продуктах экспериментов приведены в табл. 1–4 Приложения.

КР-спектры синтетических титанатов получены с помощью раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом Leica. Использовался твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 20 мВт. Спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100 с. Для получения спектров комбинационного рассеяния образцов природных имэнгита и матиасита, а также синтетического матиасита использовался спектрометр Senterra (Bruker), оснащенный микроскопом и твердотельным лазером с диодной накачкой. Длина волны излучения лазера – 532 нм, его мощность – 20 мВт. Ширина щели составляла 50×100 микрон, а время накопления спектра – 200 с.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ И СОСТАВЫ ФАЗ В ПРОДУКТАХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Система пироп/гроссуляр/кноррингит–энстатит–H₂O–KCl

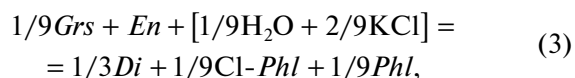
Фазовые отношения. Последовательности фазовых ассоциаций, возникающих с ростом X_{KCl} в стартовом флюиде в продуктах опытов в системе пироп–энстатит–H₂O–KCl (РЕН) при 5 ГПа и температурах 900 и 1000°C, похожи (табл. 2). Содержания граната и ортопироксена постепенно снижаются за счет образования флогопита. Наиболее активно флогопит в виде относительно крупных кристаллов образуется при $X_{KCl} > 0.1$ (рис. 2, табл. 2). При 900°C гранат и ортопироксен присутствуют в продуктах опытов вплоть до $X_{KCl} = 0.2$, исчезая при более высоком X_{KCl} (табл. 2).

При более низких концентрациях соли в системе в продуктах опытов присутствует небольшое количество флогопитоподобной фазы, вероятно, представляющей собой продукты закалки флюидонасыщенного богатого K₂O силикатного расплава. Объем таких закалочных агрегатов в продуктах опытов при 1000°C заметно больше. При этой температуре гранат полностью пропадает при $X_{KCl} = 0.2$, а далее исчезает и ортопироксен (табл. 2). При температурах более 1000°C в системе РЕН появляется заметно больший объем продуктов закалки силикатного расплава, сильно затрудняющие интерпретацию реакций образования флогопита, который присутствует как равновесная фаза и как один из главных продуктов закалки расплава.

Фазовые отношения в системе гроссуляр–пироп–энстатит–H₂O–KCl (ГРЕН) близки к таковым в системе РЕН, но осложнены присутствием клинопироксена (табл. 2). Тем не менее, эта фаза присутствует в продуктах не всех опытов, а ее появление зависит от концентрации KCl в системе. Так, при 1000°C клинопироксен сосуществует с ортопироксеном в продуктах опыта при $X_{KCl} = 0$ (табл. 2). Он пропадает в продуктах опыта с флюидом $X_{KCl} = 0.05$, но дальнейшее увеличение X_{KCl} снова ведет к образованию клинопироксена совместно с флогопитом, так что при $X_{KCl} = 0.4$ в продуктах экспериментов присутствуют только флогопит и клинопироксен. При давлении 3 ГПа и температуре 900°C оба пироксена присутствуют в продуктах всех экспериментов (табл. 2), но содержание клинопироксена по отношению к ортопироксену имеет тенденцию к росту с увеличением X_{KCl} в стартовом флюиде.

Подобно системам без хрома, в системе кноррингит–пироп–энстатит–H₂O–KCl (КРЕН) при температуре 1000°C Cr-содержащий (до 2 мас. % Cr₂O₃) флогопит активно начинает кристаллизоваться при $X_{KCl} = 0.1$, а увеличение солевой составляющей во флюиде приводит к снижению количества граната и ортопироксена. При $X_{KCl} = 0.2$ в продуктах опыта появляется Cr-содержащий (до 7 мас. % Cr₂O₃) кианит, а при $X_{KCl} = 0.4$ в продуктах эксперимента другие фазы, кроме флогопита, не обнаружены (табл. 2).

Таким образом, эксперименты при давлениях 3 и 5 ГПа и температурах 900–1000°C в системах пироп–энстатит, гроссуляр–пироп–энстатит и кноррингит–пироп–энстатит в присутствии флюида H₂O–KCl (табл. 2) указывают на следующие реакции образования флогопита:



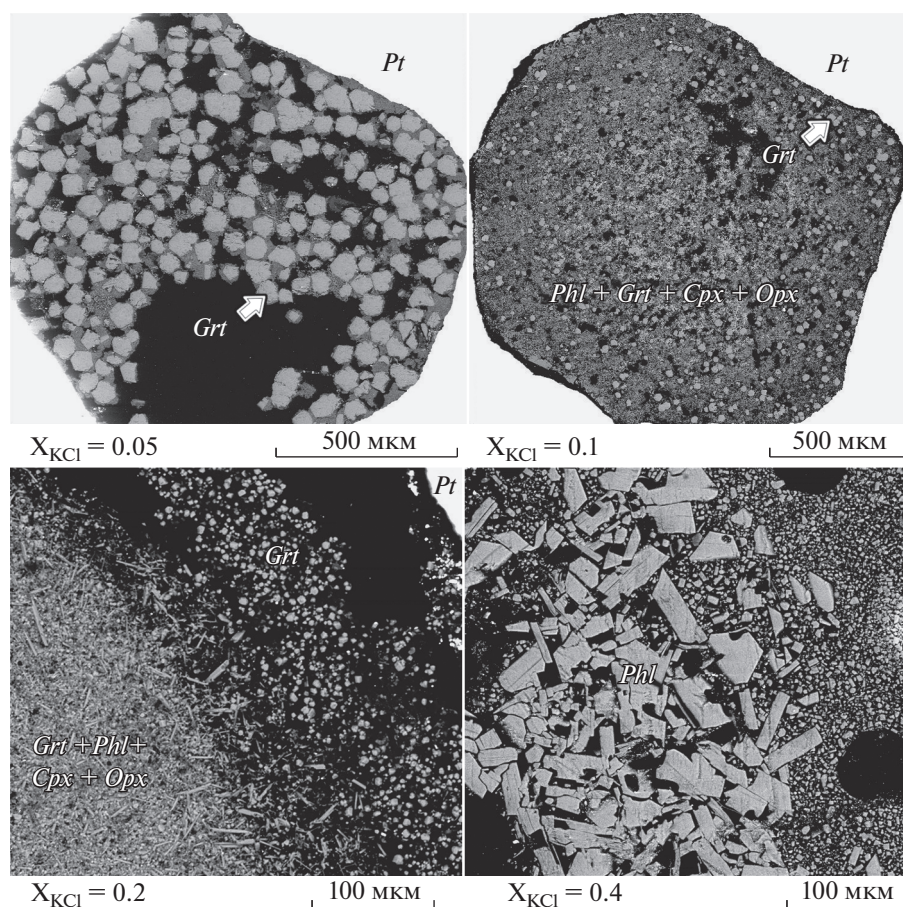
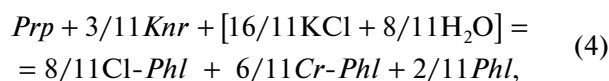


Рис. 2. Фотографии в отраженных электронах продуктов опытов в системе гроссуляр-пироп-энстатит H_2O-KCl при 5 ГПа и $1000^\circ C$, иллюстрирующие постепенное исчезновение граната (изометричные светлые зерна) с увеличением концентрации KCl во флюиде. Зональное распределение фаз связано с температурным градиентом в ячейке в аппарате НЛ-13Т.



где $Cl-Phl$ – компонент $KMg_3AlSi_3O_{10}(Cl)_2$, а $Cr-Phl$ – компонент твердого раствора хромсодержащего флогопита $KMg_2CrAl_2Si_2O_{10}(OH)_2$ с Cr в октаэдрической позиции структуры. Учет этих компонентов твердого раствора флогопита оправдан для продуктов экспериментов, поскольку образующиеся слюды содержат значительные концентрации как Cl (более 1 мас. %), так и Cr_2O_3 (в системе КРЕН; см. ниже).

Реакции (2)–(4) отображают образование флогопита в системе гранатовых пироксенитов, которая является частью перидотитовой системы. Очевидно, что реакции, характерные для части системы, будут справедливы и для всей системы. Добавление форстерита повлияет на фазовые соотношения. Можно ожидать, что в присутствии форстерита вместо кианита, выявленного в продуктах ряда экспериментов (табл. 2), будет обра-

зовываться шпинель (хромсодержащая шпинель), характерная для природных ассоциаций.

Вариации состава фаз. Реакция (3) предполагает закономерное изменение содержания Ca в гранате, сосуществующего с флогопитом, в зависимости от активности калиевого компонента во флюиде. Действительно, появление и исчезновение клинопироксена в продуктах опытов в системе РЕН при $1000^\circ C$ закономерно влияет на содержание гроссуляровой составляющей в гранате. Исчезновение клинопироксена в продуктах опыта с флюидом $X_{KCl} = 0.05$ (табл. 2) сопровождается резким увеличением кальциевости граната (рис. 3). Это указывает на доминирование реакции (2) над реакцией (3). Дальнейшее увеличение X_{KCl} и образование нового клинопироксена совместно с флогопитом приводит к снижению содержания гроссуляровой составляющей в гранате (рис. 3), в соответствии с реакцией (3). При температуре $900^\circ C$ и давлении 3 ГПа, когда оба пироксена присутствуют в продуктах экспериментов (табл. 2), состав сосуществующего граната определяется их

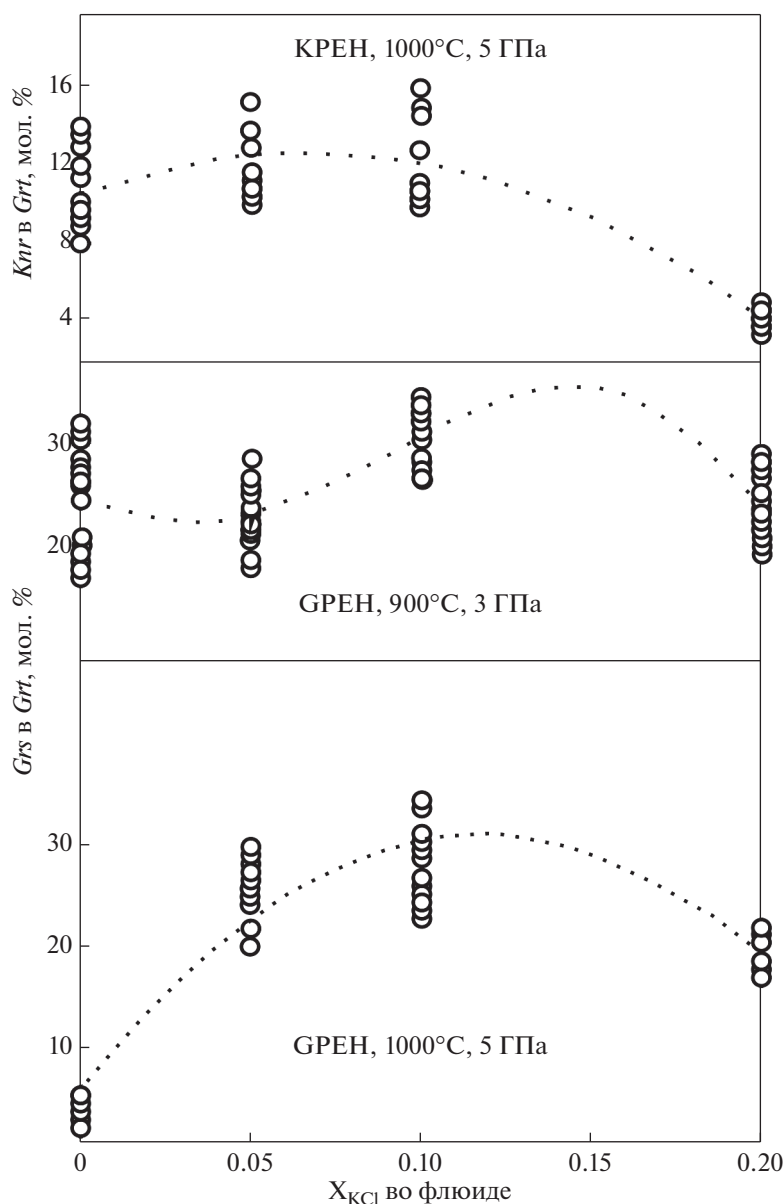


Рис. 3. Зависимости содержания кноррингитовой и гроссуляровой составляющих в гранате (мол. %) от стартового X_{KCl} во флюиде (мол. %) в продуктах опытов в системах GREN и KREN.

количественными взаимоотношениями, так что снижение содержания гроссуляровой составляющей в гранате при $X_{\text{KCl}} = 0.2$ обусловлено преобладанием клинопироксена над ортопироксеном.

В системах PEn и GREN содержание Al в ортопироксене, сосуществующем с гранатом и флогопитом, снижается во всем интервале концентраций KCl во флюиде (рис. 4), согласно следующей модельной реакции:



где Mg-Ts – Mg-молекула Чермака ($MgAl_2SiO_6$) в твердом растворе ортопироксена.

Составы клинопироксена в продуктах опытов в системе GREN при 5 и 3 ГПа различаются по содержанию Al. Клинопироксен при 5 ГПа содержит 0.04–0.1 ф.е. Al, тогда как в клинопироксене при 3 ГПа содержание Al варьирует 0.1 до 0.25 ф.е. Значительные вариации содержания Al в клинопироксене объясняются тем, что часть мелких кристаллов этой фазы, вероятно, является продуктом закалки небольших порций силикатного расплава, неотличимым по форме и размеру от кристаллов клинопироксена, равновесного с продуктами реакции (3). В связи с этим, четких вариаций состава клинопироксена от содержания KCl в стартовом флюиде не выявлено.

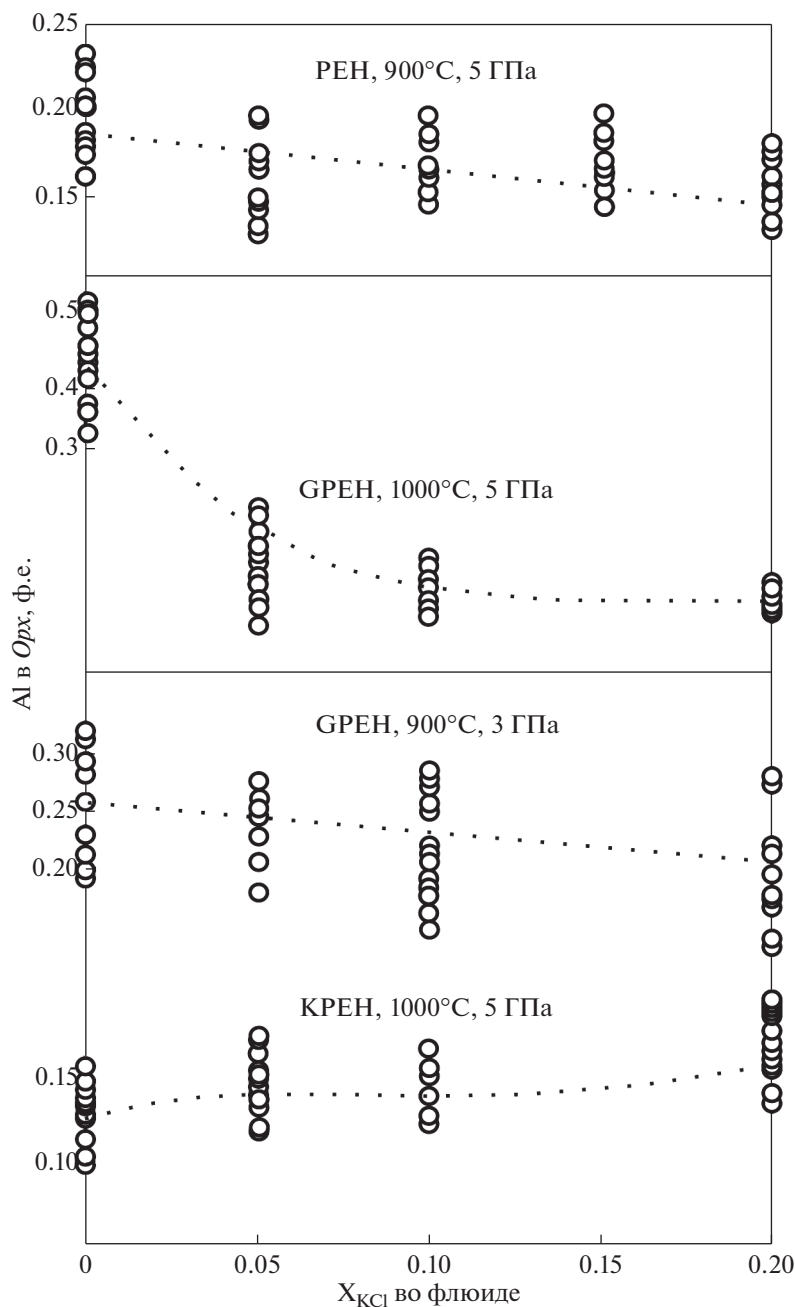


Рис. 4. Зависимости содержания Al в ортопироксене (ф.е.) от стартового X_{KCl} во флюиде (мол. %) в продуктах опытов.

В системе КРЕН при X_{KCl} до 0.1 содержание кноррингитовой составляющей в гранате варьирует в пределах 8–14 мол. %, проявляя слабую тенденцию к росту с увеличением X_{KCl} во флюиде (рис. 3). Увеличение солевой составляющей во флюиде приводит к снижению количества как граната, так и ортопироксена. Появление Cr-содержащего кианита приводит к заметному снижению содержания кноррингитовой составляющей в гранате до ~4 мол. % (рис. 3). Это сопровождается слабым

ростом концентраций Al в сосуществующем ортопироксене (рис. 4). Содержание Cr_2O_3 в флогопите (рис. 5) снижается с увеличением концентрации солевой составляющей во флюиде, что, по-видимому, связано как с ростом объемного количества этой фазы, так и появлением Cr-содержащего кианита (табл. 2). Содержание Cl во флогопите растет с увеличением концентрации солевой составляющей во флюиде во всех изученных системах (рис. 6).

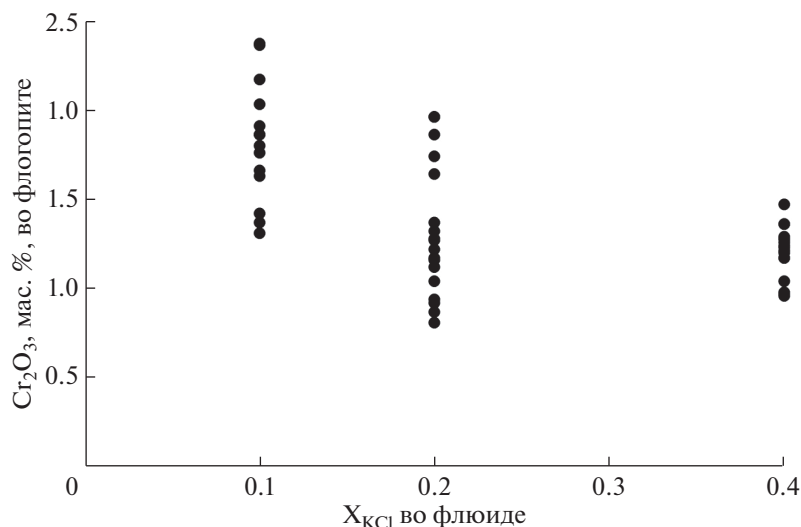


Рис. 5. Зависимость содержания Cr_2O_3 (мас. %) во флогопите от содержания KCl во флюиде в системе КРЕН.

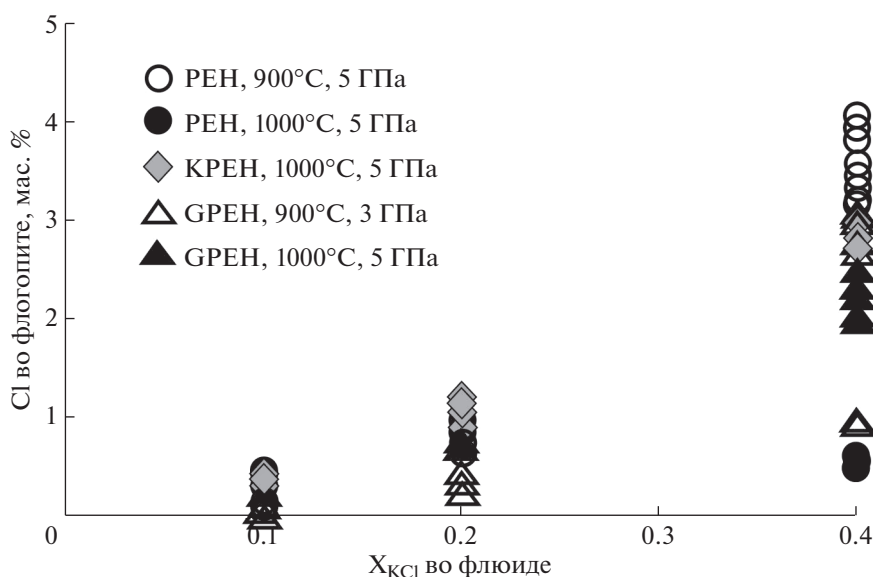


Рис. 6. Зависимость содержания Cl (мас. %) во флогопите от содержания KCl во флюиде.

*Система хромит–рутил/ильменит–
 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{–H}_2\text{O–CO}_2$*

Фазовые отношения. В природных ассоциациях метасоматизированных перидотитов богатые хромом K–Ba титанаты тесно связаны с хромитом. Поэтому для выяснения возможности образования любой из этих фаз при непосредственном взаимодействии хромита с калиевым флюидом был проведен эксперимент со смесью хромита с K_2CO_3 (эксперимент Sp1; табл. 3). Никаких калийсодержащих фаз в продуктах этого эксперимента выявлено не было. Из результатов этого опыта следует, что для образования титанатов необходимы дополнительные Ti -содержащие фазы, ассоциирующиеся с хромитом.

Действительно, взаимодействие хромита с флюидом $\text{K}_2\text{CO}_3\text{–H}_2\text{O–CO}_2$ в присутствии рутила при 5 ГПа и 1200°C (эксперименты Sp2, A1, A2; табл. 3) привело к образованию прайдерита. Он образует отдельные ксеноморфные или субидиоморфные зерна размером до 40 мкм, местами с элементами дитетрагональной призмы и восьмигранной бипирамиды (рис. 7). Образование прайдерита приводит к изменению состава хромита, который становится беднее $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 , но богаче TiO_2 по сравнению с исходным хромитом (табл. 4).

В экспериментах A1 и A2 (табл. 3, рис. 8а) отмечена совместная кристаллизация матиасита и прайдерита. Матиасит образует субидиоморфные

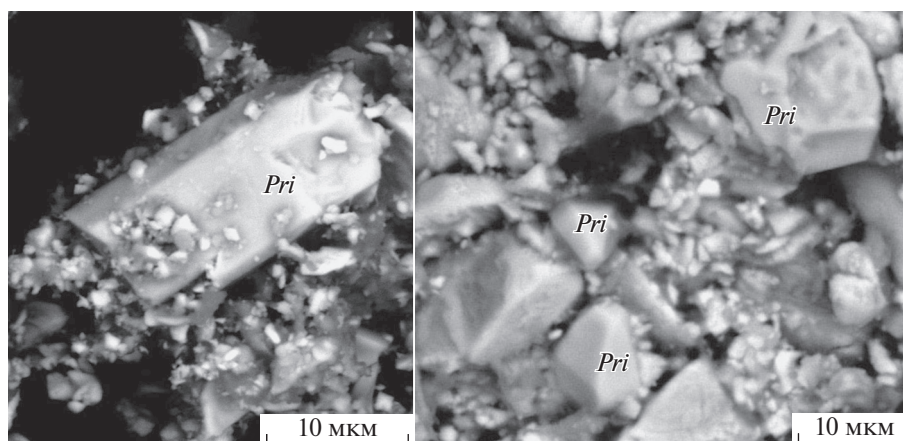


Рис. 7. Кристаллы прайдерита тетрагональной формы, полученные в системе хромит–рутил–H₂O–CO₂–K₂CO₃ при 5 ГПа и 1200°C (см. опыт А1, табл. 3).

вытянутые призматические зерна размером до 200 мкм. Кристаллизация матиасита требует присутствия дополнительной Ti-содержащей фазы, но этой фазой необязательно должен быть ильменит, как предполагают некоторые авторы на основе изучения метасоматизированных ксенолитов (напр. Almeida et al., 2014).

Более того, в продуктах опытов при 5 ГПа с участием ильменита (опыты В1, В1-1, В1-2, В1-3, В1-4, В2 в табл. 3) матиасит не является преобладающей фазой, а наряду с прайдеритом был идентифицирован имэнгит. Помимо стартовых хромита и магнезиального ильменита, в продуктах

этих экспериментов были обнаружены новообразованный, более железистый хромит и рутил (см. табл. 4). В опытах В1 и В2 (табл. 3, рис. 8б и 8в) с разными стартовыми соотношениями хромита и ильменита, прайдерит и имэнгит сосуществуют. Прайдерит образует ксеноморфные зерна размером до 100 мкм (рис. 8б), содержащие включения стартовых хромита и ильменита, а также имэнгита (Бутвина и др., 2019). Помимо включений в прайдерите, имэнгит образует также сростки с хромитом, схожими со сростаниями, известными в природных ассоциациях (Nixon, Condcliffe, 1989) (рис. 9; врезка 1). Сравнение экспериментов В1 и

Таблица 3. Условия и результаты экспериментов по синтезу прайдерита (Pri), имэнгита (Yim) и матиасита (Ma) при 3.5 и 5 ГПа, 1200°C

№№	Минеральный состав, мас. %	Флюид, K ₂ CO ₃ : ш.к.*, мас. %	Содержание флюида в системе, мас. %	Выдержка, час	P, ГПа	Синтез			
						Pri	Yim	Ma	Phl
Sp1	Хромит	10 : 0	30	21	5	—	—	—	+
Sp2	Хромит : рутил (1 : 1)	9 : 1	20	23	5	+	—	—	+
A1	Хромит : рутил (1 : 1)	9 : 1	10	20	5	+	—	+	+
A2	Хромит : рутил (2 : 1)	9 : 1	10	24	5	+	—	+	+
B1	Хромит : ильменит (1 : 1)	9 : 1	10	22	5	+	+	—	+
B1-1	Хромит : ильменит (1 : 1)	7 : 3	10	22	5	—	+	+	+
B1-2	Хромит : ильменит (1 : 1)	5 : 5	10	22	5	—	+	—	+
B1-3	Хромит : ильменит (1 : 1)	3 : 7	10	22	5	—	—	—	+
B1-4	Хромит : ильменит (1 : 1)	1 : 9	10	22	5	—	—	—	+
B2	Хромит : ильменит (2 : 1)	9 : 1	10	20	5	+	+	—	+
M-0	Хромит : ильменит (1 : 1)	9 : 1	10	8	3.5	—	+	+	—
M-1	Хромит : ильменит (1 : 1)	7 : 3	10	8	3.5	—	+	+	+
M-2	Хромит : ильменит (1 : 1)	5 : 5	10	8	3.5	—	+	+	+
M-3	Хромит : ильменит (1 : 1)	3 : 7	10	8	3.5	—	—	—	+
M-4	Хромит : ильменит (1 : 1)	1 : 9	10	8	3.5	—	—	—	—

* ш.к. — щавелевая кислота.

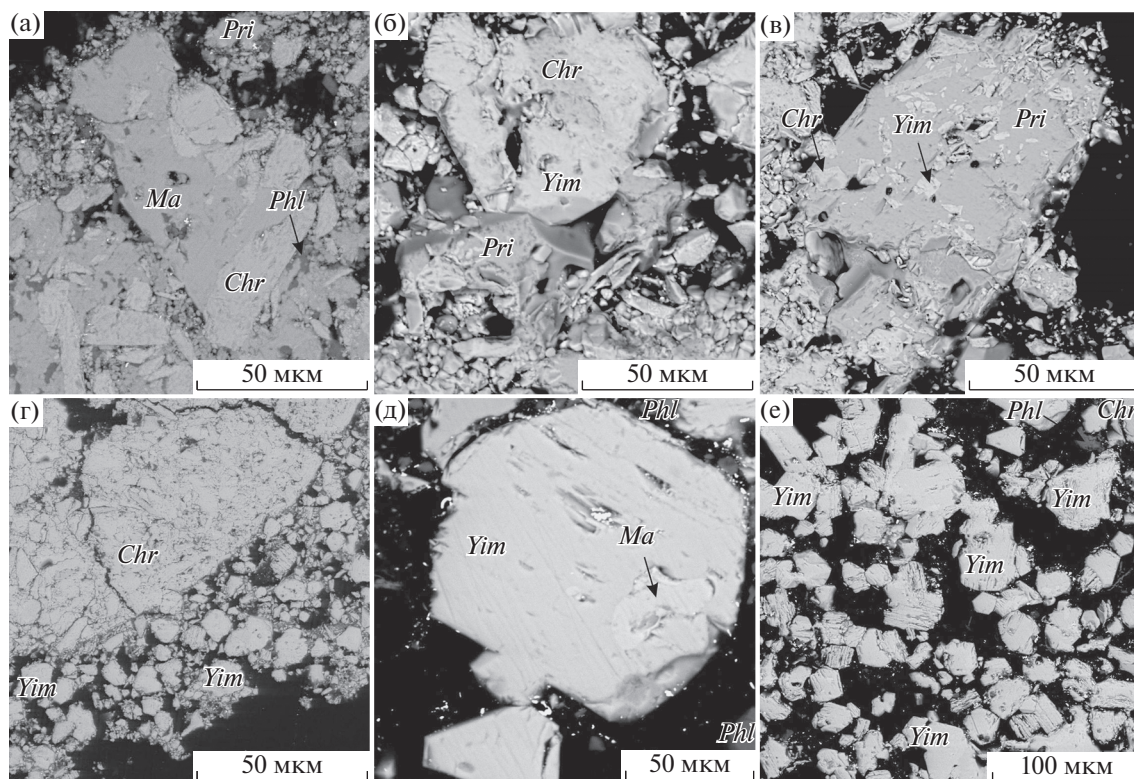


Рис. 8. Фотографии в отраженных электронах продуктов экспериментов: (а) в системе хромит–рутил– H_2O – CO_2 – K_2CO_3 при 5 ГПа (№ А1 – см. табл. 3): хромит, прайдерит, матиасит, флогопит; (б), (в) в системе хромит–ильменит– H_2O – CO_2 – K_2CO_3 при 5 ГПа (№ В1, В2 – см. табл. 3): хромит, имэнгит, прайдерит; (г) в системе хромит–ильменит– H_2O – CO_2 – K_2CO_3 при 5 ГПа (№ В1-2 – см. табл. 3): хромит, имэнгит; (д), (е) в системе хромит–ильменит– H_2O – CO_2 – K_2CO_3 при 3.5 ГПа (№ М1-2 – см. табл. 3): хромит, имэнгит, матиасит, флогопит.

Таблица 4. Химический состав (мас. %) хромита и ильменита, использованных в экспериментах по синтезу К титанатов

Оксиды	Хромит			Ильменит	
TiO ₂	1.96	1.23	2.8	46.81	45.10
Cr ₂ O ₃	57.2	58.7	56.6	–	–
FeO*	25.7	26.4	22.9	44.25	43.39
Al ₂ O ₃	4.10	4.24	4.80	0.78	0.25
MnO	0.75	0.18	0.58	2.99	2.65
MgO	10.10	9.49	10.50	0.58	0.49
Nb ₂ O ₅	–	–	–	1.00	1.66
Сумма	99.72	100.16	98.19	93.54	96.41
		на 4 О		на 3 О	
Ti	0.05	0.03	0.07	0.93	0.93
Cr	1.57	1.61	1.55	–	–
Fe ³⁺	0.15	0.15	0.10	0.09	0.07
Fe ²⁺	0.52	0.61	0.56	0.92	0.91
Al	0.18	0.17	0.20	0.03	0.05
Mn	0.02	0.01	0.02	0.06	0.06
Mg	0.53	0.49	0.54	0.03	0.02
Nb ⁵⁺	–	–	–	0.01	0.01

* FeO = FeO + Fe₂O₃.

В2 показывает, что разные стартовые соотношения хромита и ильменита не влияют на фазовый состав продуктов экспериментов.

С целью изучения зависимости кристаллизации отдельных титанатов и их ассоциаций от содержания калиевого компонента в системе, была проведена серия опытов при разных весовых отношениях $\text{K}_2\text{CO}_3/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ (эксперименты В1, В1-1, В1-2, В1-3, В1-4). При наиболее высоком отношении $\text{K}_2\text{CO}_3/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 9/1$ (эксперимент В1) при 5 ГПа образуются самые обогащенные калием титанаты – прайдерит и имэнгит. Как отмечалось выше, аналогичный результат был получен в эксперименте В2, где соотношение хромита и ильменита составляло 2 : 1 при том же отношении $\text{K}_2\text{CO}_3/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ (табл. 3; рис. 8б, 8в). При отношениях $\text{K}_2\text{CO}_3/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 7/3$ и $5/5$ прайдерит не образуется, но активно образуется имэнгит в виде субидиоморфных и идиоморфных кристаллов гексагональной формы размером до 100 мкм (рис. 9а–9г). Совместно с имэнгитом появляется небольшое количество матиасита. При более низких отношениях $\text{K}_2\text{CO}_3/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ титанаты не образуются.

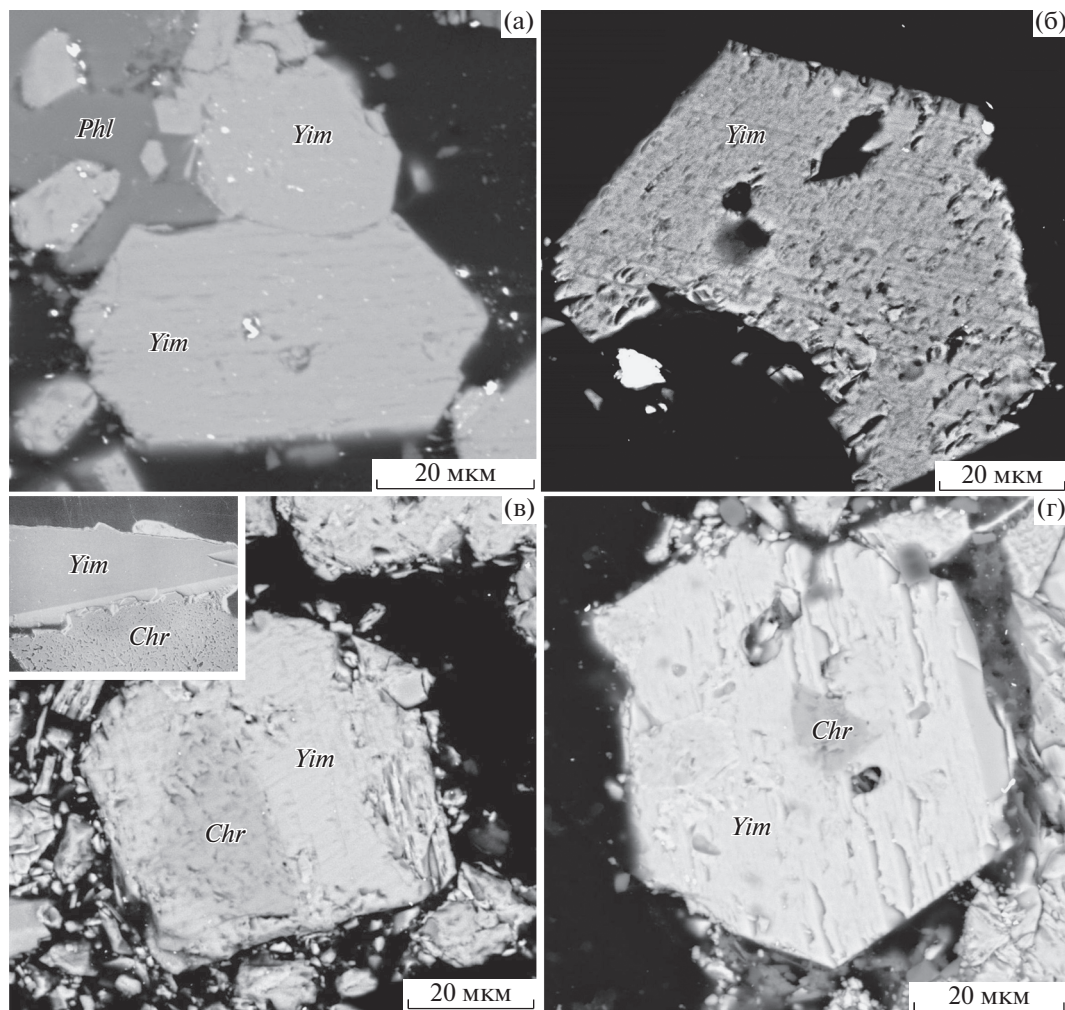


Рис. 9. Фотографии в отраженных электронах продуктов экспериментов в системе хромит–ильменит–H₂O–CO₂–K₂CO₃ (см. табл. 3): (а) имэнгит, флогопит (опыт М-1, 3.5 ГПа); (б): гексагональная форма имэнгита (опыт В1, 5.0 ГПа); (в) хромит, имэнгит (опыт В1-2, 5.0 ГПа); (г) имэнгит, хромит (опыт В1-1, 5.0 ГПа); (1) срастание имэнгита и хромита из кимберлитового силла Проспект 039, р-н Гуаньямо, провинция Боливар, Венесуэла (Nixon, Condliffe, 1989).

В продуктах опытов при 5 ГПа присутствует флогопит (2–3 об. %), образовавшийся, вероятно, при реакциях флюида с примесными силикатами – включениями в стартовом ильмените или сростками со шпинелью. Обычно флогопит образует агрегаты между зернами исходных и вновь образованных фаз, ассоциирующихся с калиевыми титанатами (см. рис. 8а, 9а). Флогопит присутствует даже в продуктах экспериментов, не содержащих титанаты (опыты Sp1, B1-3 и B1-4; табл. 3).

Фазовые отношения в системе хромит–ильменит–K₂CO₃–H₂O–CO₂ при 3.5 ГПа и 1200°C отличаются от таковых при 5 ГПа тем, что К-Сг-прайдерит при этом давлении не образуется. В опытах при весовых отношениях K₂CO₃/(H₂O + CO₂) от 9/1 до 5/5 (эксперименты М-0, М-1, М-2, М-3, М-4; табл. 3) активно кристаллизуется имэнгит и менее интенсивно – матиасит (рис. 8д). Также

как при 5 ГПа, при 3.5 ГПа кристаллизационная способность имэнгита максимальна при весовых отношениях K₂CO₃/(H₂O + CO₂) = 9/1 и 7/3 (рис. 8г, 8е). Количество этой фазы и размер ее кристаллов возрастает почти в два раза при давлении 3.5 ГПа (рис. 8е), указывая на то, что снижение давления способствует образованию имэнгита. Как и при 5 ГПа, при отношениях K₂CO₃/(H₂O + CO₂) < 5/5 титанаты не образуются при 3.5 ГПа.

Продукты экспериментов М-1, М-2 и М-3 при 3.5 ГПа (табл. 3) также содержат флогопит. Но эта фаза отсутствует в продуктах опыта М-4 (табл. 3) с минимальным отношением K₂CO₃/(H₂O + CO₂). Флогопит также не был обнаружен среди продуктов опыта М-0 с максимальным отношением K₂CO₃/(H₂O + CO₂) = 9/1, где его место занял калиевый полевой шпат. Калиевый полевой шпат был выявлен также в продуктах экспериментов

Матиасит

- ◊ опыты при 3.5 ГПа (данная работа)
- опыты при 5.0 ГПа (данная работа)
- ◆ опыты из оксидов при 7.0 ГПа (Konzett et al., 2005)
- * из перидотитов, ЮАР (Huggerty et al., 1983)
- из ксенолитов кимберлитов Бразилии (Almeida et al., 2003)
- из кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (данная работа, шлиф ТО-125)

Прайдерит

- △ опыты при 5.0 ГПа (данная работа) в системе рутил–шпинель–флюид
- ▲ опыты при 5.0 ГПа (данная работа) в системе ильменит–шпинель–флюид
- ◁ опыты из оксидов при 5.0 ГПа (Foley et al., 2005)
- × из перидотитов Богемского массива, Чехия (Naemura et al., 2015)
- + из шпинелевого гарцбургита, Капвааль, Ю. Африка (Konzett et al., 2013)

Имэнгит

- опыты при 3.5 ГПа (данная работа)
- опыты при 5.0 ГПа (данная работа)
- * из кимберлита Венесуэлы (Nixon&Condliffe, 1989)
- ◇ опыты из оксидов при 9.0 ГПа (Konzett et al., 2005)
- ◆ опыты из оксидов при 5.0 ГПа (Foley et al., 2005)
- из кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (данная работа, шлиф ТО-125)

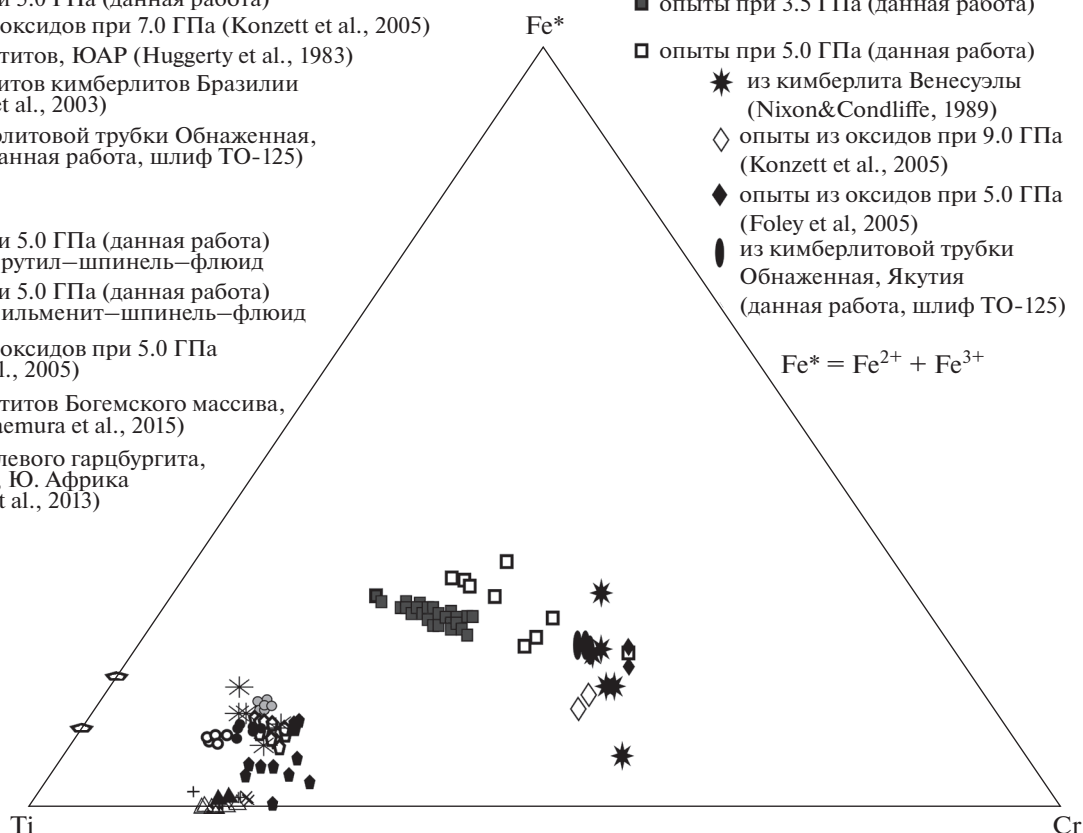


Рис. 10. Диаграмма Ti–Fe*–Cr (ф.е.), иллюстрирующая вариации состава синтетических прайдерита, матиасита и имэнгита в сравнении с составами природных минералов.

М-1 и М-2, где он сосуществует с флогопитом и калиевыми титанатами. Данная последовательность появления калиевых фаз, т.е. флогопит–флогопит + калиевый полевой шпат–калиевый полевой шпат, соответствует условиям возрастающей активности калия и снижения активности воды с увеличением солевой нагрузки флюида и хорошо воспроизводит последовательность ассоциаций калиевых фаз в метасоматизированном перидотите в зависимости как от давления, так и вариаций активности калия и воды, предсказанную на основе термодинамических расчетов (Сафонов, Бутвина, 2016; Сафонов и др., 2019; Safonov et al., 2019). Появление калиевого полевого шпата при давлении 3.5 ГПа и отсутствие этой фазы при более высоком давлении соответствует области стабильности этой фазы в калийсодержащих перидотитах (напр. Wendlandt, Egger, 1980).

Вариации состава фаз. Представительные микронданные анализы полученных в экспериментах титанатов представлены на диаграмме в координатах Ti–Cr–Fe* (рис. 10). Среди трех видов титанатов прайдерит наименее богат железом. Соотношения $Fe^* = Fe^{2+} + Fe^{3+}$, Ti и Cr в форму-

лах этой фазы, синтезированной в системах как с рутилом, так и с ильменитом, при 5 ГПа практически не различаются (рис. 10).

Соотношения указанных катионов в формулах матиасита, полученного при 5 и 3.5 ГПа, близки. Соотношение Ti/Cr в матиасите близко к таковому в прайдерите. Однако он более богат $Fe^{2+} + Fe^{3+}$. Заметных вариаций состава матиасита от опыта к опыту также не выявлено (рис. 10).

В отличие от прайдерита и матиасита, составы имэнгита, образующегося в реакциях хромита и ильменита с флюидом при 5 и 3.5 ГПа, формируют тренды, которые отражают изоморфизм $(Fe^{2+} + Fe^{3+}) + Ti \leftrightarrow Cr$ при почти постоянном соотношении $(Fe^{2+} + Fe^{3+})/Ti$ (рис. 10). Тренд имэнгита, синтезированного при 3.5 ГПа, сдвинут в сторону несколько больших содержаний Ti и Cr по отношению к тренду для имэнгита в продуктах опытов при 5 ГПа. Имэнгит, полученный при 5 ГПа, характеризуется относительно низким содержанием Al_2O_3 и MgO , но содержит до 3.5 мас. % Nb_2O_5 .

Флогопит в продуктах опытов содержит 0.6–1.9 мас. % TiO_2 и 1.8–2.7 мас. % Cr_2O_3 , что отража-

ет его образование в реакциях с участием как хромита, так и ильменита или рутила. В серии экспериментов с переменным соотношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ (серия В; табл. 3) наибольшие концентрации этих компонентов обнаружены во флогопитах, образующихся в реакциях с жидкостями с высоким соотношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$, что свидетельствует о более активном участии хромита и ильменита в реакциях образования флогопита.

КР спектры титанатов. Присутствие прайдерита, имэнгита и матиасита в продуктах экспериментов было подтверждено с помощью КР-спектроскопии. Спектры КР К и Сг-содержащего прайдерита охарактеризованы в работах (Бутвина и др., 2019; Butvina et al., 2020), и они близки к спектрам природного К- и Сг-содержащего прайдерита (Konzett et al., 2013; Nakamura et al., 2015).

КР-спектры имэнгита и матиасита представлены на рис. 11. В спектрах синтетического имэнгита выделяются интенсивные пики на 378, 508, 682 и 757 cm^{-1} , согласующиеся со спектрами синтетического твердого раствора хоторнеит-имэнгит (Konzett et al., 2005) (I-2, рис. 11). Заметное смещение пиков в область более высоких волновых чисел, также, как и в случае с прайдеритом, по-видимому, связано с отсутствием Ва в составе имэнгита. Спектр синтетического имэнгита сопоставлен также со спектром богатого Al имэнгита из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (I-1, рис. 11). Спектр природного имэнгита характеризуется интенсивными пиками на 202, 374, 532, 715, 786 cm^{-1} . Различия положения пиков в спектрах природного и синтетического имэнгита связано, по-видимому, с высоким содержанием Al в природном имэнгите.

КР-спектры синтетического матиасита сопоставлены со спектром природного чуть более богатого Ti аналога из того же ксенолита (II-2 и II-1 соответственно, рис. 11). Оба спектра характеризуются интенсивными пиками на 132, 335, 436, 576 и 716 cm^{-1} (синтетический матиасит II-2 на рис. 11) и на 126, 188, 329, 435, 534, 719, 794 cm^{-1} (природный матиасит II-1 на рис. 11). Для сравнения показаны также КР спектры матиасита (II-3 на рис. 11) и линдслеита (II-4 на рис. 11), синтезированных из оксидов (Konzett et al., 2005), которые отличаются меньшим содержанием Fe. Вариации положения всех линий показанных спектров в пределах 5–10 cm^{-1} можно объяснить вариациями содержаний Ca, Fe и Ti в составе минералов кричтонитовой группы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов в системах гранат–ортопироксен– H_2O –КСI продемонстрировали закономерные изменения составов минералов, со-

существующих с флогопитом, в зависимости от концентрации калиевого компонента в водном флюиде. Прежде всего эти результаты интересны в отношении состава граната. Полученные вариации содержаний гроссулярового и кноррингитового компонентов в гранате от концентрации КСИ во флюиде могут быть сопоставлены с данными по вариациям состава и зональности граната в метасоматизированных перидотитах. В таких породах отмечены различные тенденции в изменении состава (зональности) граната, затронутого реакциями образования флогопита. Д. Дж. Шульце (Schulze, 1995) и У. Гриффин с соавторами (Griffin et al., 1999) отмечают, что образование флогопитовых реакционных кайм вокруг граната в перидотитах приводит к возникновению зональности зерен граната как по основным, так и по редким элементам. В гранатах из гарцбургитовых ксенолитов из кимберлитового силла Весселтон, Южная Африка (Griffin et al., 1999), содержание СаО увеличивается, а магнезиальность и содержание Cr_2O_3 уменьшаются от ядер к краям, контактирующим с флогопит-Сг-шпинелевыми коронами. Снижение магнезиальности очевидно связано с образованием флогопита. Края зерен граната обогащены Y, Zr, Ti, HREE, что свидетельствует об активном метасоматическом влиянии. В целом состав гранатов изменяется от “гарцбургитовых” ядер до “лерцолитовых” краев. Д. Дж. Шульце (Schulze, 1995) объясняет такую зональность привнесом Са в породы в составе флюида, в результате реакции с которым образуется флогопит. Однако эксперименты в системе ГРЕН демонстрируют, что увеличение содержания гроссуляровой составляющей в гранате может быть связано с экстракцией Mg и Fe во флогопит, благодаря разложению пироповой составляющей по реакции (2). Этот процесс регулируется низкими активностями калиевого компонента и доминированием реакции (2) над реакцией (3), что характерно для начальных стадий метасоматических преобразований. При этом не образуется новый клинопироксен. Действительно, вторичный клинопироксен не был описан в флогопитовых реакционных каймах вокруг граната из ксенолитов, изученных У. Гриффином с соавторами (Griffin et al., 1999). Тем не менее, авторы цитируемой работы прогнозируют, что дальнейшее развитие процессов метасоматоза приведет к образованию клинопироксена или иных кальциевых фаз (например, кальцита в присутствии CO_2), в соответствии с выводами из проведенных экспериментов.

Наряду со ростом СаО У. Гриффин с соавторами (Griffin et al., 1999) отмечают небольшое, всего около 1 мас. %, снижение Cr_2O_3 в гранате при образовании флогопита в ксенолитах гарцбургитов из кимберлитов силла Весселтон. Согласно экспериментам в системе КРЕН, снижение содержа-

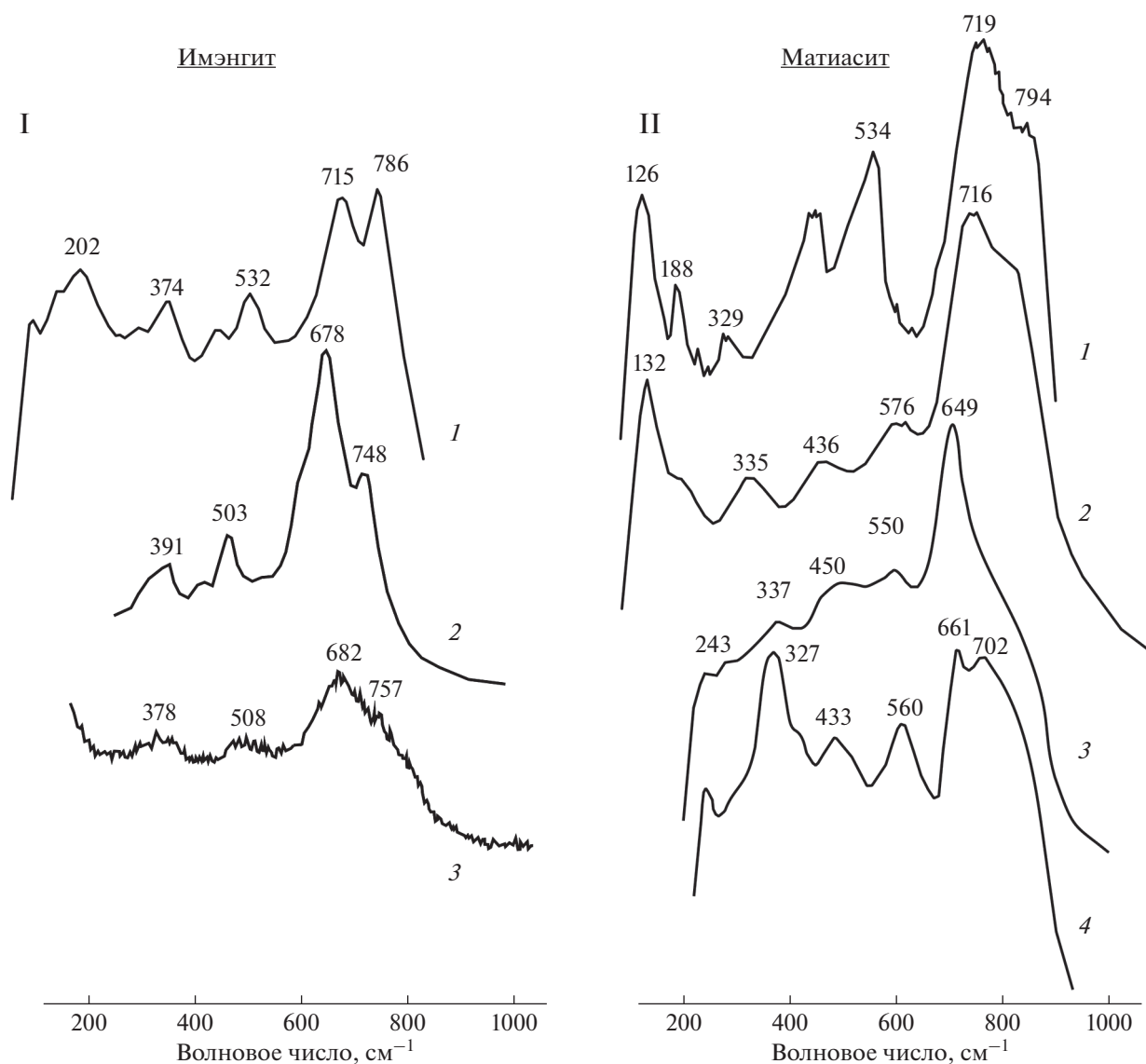
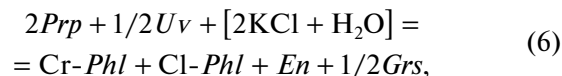


Рис. 11. КР-спектры: (I-1) имэнгит из ксенолита гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (обр. ТО-125, см. рис. 13); (I-2) синтетический твердый раствор хоторнеит-имэнгит, синтезированный из окислов при 12 ГПа и 1400°C (Konzett et al., 2005); (I-3) экспериментально полученный имэнгит (№ В1, см. табл. 3); (II-1) матиасит из ксенолита гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (обр. ТО-125, см. рис. 13); (II-2) экспериментально полученный матиасит (№ А1, см. табл. 3); (II-3) матиасит, синтезированный из окислов при 7 ГПа и 1300°C (Konzett et al., 2005); (II-4) линдслеит, синтезированный из окислов при 7 ГПа и 1300°C (Konzett et al., 2005).

ния Cr_2O_3 в гранате отмечается лишь при относительно высоких концентрациях KCl во флюиде, приводящих к обильному образованию Cr -содержащего флогопита (рис. 5). При таких концентрациях KCl во флюиде в системе ГРЕН наблюдается снижение содержания CaO в гранате (рис. 3). Несоответствие между наблюдениями в природных ассоциациях и результатами эксперимента можно объяснить тем, что в экспериментах исследовалось поведение Ca и Cr в гранате отдельно друг от друга, тогда как в природных гранатах перидотитовых ассоциаций эти элементы связаны между собой в уваровитовом компоненте $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Uv).

При наличии этого компонента реакции, подобные (2)–(4) могут быть скомбинированы в реакцию



которая демонстрирует увеличение содержания гроссуляровой составляющей и снижение содержания хрома в гранате в ходе образования хром-содержащего флогопита. Тем не менее, взаимные вариации Ca и Cr в гранатах, затронутых реакциями образования флогопита, требуют специальных экспериментальных исследований как в модельных, так и в природных системах.

Однако во многих работах, описывающих процессы образования флогопита в верхнемантийных перидотитах, отмечается, что гранаты, ассоциирующиеся с флогопитом, однородны по составу. Примером могут служить гранаты из флогопитсодержащих гарцбургитов трубки Летлакан, Ботсвана (van Achterbergh et al., 2001). Авторы исследования отмечают, что усиление мантийного метасоматоза в этих породах выражается в росте модального содержания флогопита, клинопироксена и хромита за счет граната и ортопироксена вплоть до образования флогопитовых верлитов. При этом зональность в реликтах гранатов в наиболее метасоматизированных образцах отсутствует. Во флогопитовых реакционных каймах в этих ксенолитах присутствуют как Cr-шпинель, так и клинопироксен. Принимая во внимание эти наблюдения и результаты проведенных экспериментов, следует вывод, что метасоматические преобразования этих пород протекали, вероятно, за пределами поля устойчивости граната (он сохранялся лишь как реликтовая фаза) при более высокой активности калия.

Образующиеся в экспериментах с участием хлоридных компонентов флогопиты содержат Cl, концентрация которого зависит от концентрации хлорида во флюиде и достигает значений более 1 мас. % (рис. 6). Реакции (3) и (5) показывают, что соотношения X_{Ca} в гранате и X_{Al} в ортопироксене с содержанием Cl во флогопите являются показателями активности KCl во флюиде, ответственном за образование флогопита. Максимальные концентрации Cl во флогопитах в продуктах экспериментов заметно выше тех значений, которые известны во флогопитах верхнемантийных перидотитов. Концентрации Cl в природных флогопитах не превосходят 0.1 мас. %, а примеры флогопитов с содержанием более 0.2 мас. % Cl в образцах метасоматизированных перидотитовых ксенолитов, орогенных перидотитов и включений в алмазах уникальны (см. ссылки в Сафонов, Бутвина, 2013; Frezzotti, Ferrando, 2018). Это показывает, что активность (концентрация) KCl во флюидах, метасоматизирующих верхнюю мантию не велика, а активность калия в процессах мантийного метасоматоза обуславливается наличием других калиевых компонентов. Однако это мало влияет на характер реакций образования флогопита. Этот вывод согласуется с результатами экспериментов по взаимодействию перидотитов как с K_2CO_3 -содержащими флюидами и расплавами (Edgar, Agima, 1984; Thibault, Edgar, 1990; Сокол и др., 2015), так и KCl-содержащими флюидами (Сафонов, Бутвина, 2013). Они показывают, что флогопит образуется в широком диапазоне соотношений $H_2O/соля$, от водно-солевых флюидов до водных солевых расплавов. Термодинамические расчеты (Сафонов, Бутвина, 2016; Safonov et al., 2019) демонстрируют, что флогопит

в перидотитовых ассоциациях образуется в очень широком интервале активности воды, характеризующей флюиды и водосодержащие солевые расплавы с разными концентрациями и анионным составом солевых компонентов, а суммарная активность калия является ведущим фактором, определяющим образование этого минерала.

Расчеты также подтверждают (Сафонов, Бутвина, 2016; Safonov et al., 2019), что вне сильного влияния активности воды ассоциации флогопита с иными калиевыми фазами (например, амфиболом, калиевым полевым шпатом) характеризуют более высокую суммарную активность калия. Такие калиевые фазы, очевидно, могут быть и калиевые титанаты, полученные в экспериментах в системе хромит–рутил/ильменит– $K_2CO_3-H_2O-CO_2$. Флогопит, а также калиевый рихтерит – типичные продукты модального метасоматоза мантии, в ходе которого кристаллизуются K–Ba-титанаты. Их образование определяется как содержанием калия в системе, так и отношением его активности к активности воды во флюиде. Водные силикаты являются не только концентраторами калия и других LILE, но и способны вмещать Cr и Ti, выступая в качестве конкурентов за элементы, необходимые для образования K–Ba-титанатов. Флогопит, обогащенный Cr и Ti, был идентифицирован в продуктах всех представленных в данной работе экспериментов по образованию калиевых титанатов (табл. 3). Он появляется даже в продуктах опытов, где калиевые титанаты не обнаружены. Эти эксперименты характеризуются наименьшими значениями отношения $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ в исходном флюиде. При более высоких отношениях $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$ в исходных флюидах флогопит сосуществует с хромсодержащими калиевыми титанатами. Так что кристаллизация титанатов совместно с флогопитом определяется не столько активностью воды, сколько активностью калиевого компонента флюида. Тесные природные ассоциации титанатов с флогопитом и/или K-амфиболом указывают на то, что образование этих минералов возможно при избытке калия и других LILE, когда минеральная емкость системы по отношению к этим компонентам превышает возможности слюды и амфибола (Konzett et al., 2005; Сафонов, Бутвина, 2016).

Экспериментальные данные по синтезу K–Ba-титанатов свидетельствуют, что практически нет ограничений на их стабильность в *P–T* условиях верхней мантии и, возможно, переходной зоны (Podpora, Lindsley, 1984; Foley et al., 1994; Konzett et al., 2005). Петрологические и минералогические исследования мантийных ксенолитов показывают, что преобладающим типом мантийных протолитов для образования этих минералов являются обогащенные Cr_2O_3 , но обедненные Al_2O_3 , субкратонные гарцбургиты. Однако K–Ba-тита-

наты также известны в перидотитах и даже пироксенитах (напр., Rezvukhin et al., 2018, 2019). Образование богатых хромом К–Ва–титанатов в перидотитах обычно относят к реакциям хромита с флюидами или расплавами, обогащенными калием (например, Haggerty et al., 1983; Haggerty, 1983; Nixon and Condiliffe, 1989; Sobolev et al., 1997; Sobolev, Yefimova, 2000; Bulanova et al., 2004; Rezvukhin et al., 2018, 2019). Возможность таких реакций доказана описанными в нашей статье экспериментами (рис. 7–9). Действительно, в продуктах опытов титанаты в основном развиваются по хромиту, подтверждая описанные в природных ассоциациях взаимоотношения (напр. Nixon, Condiliffe, 1989). Однако эксперименты также продемонстрировали, что для образования калиевых титанатов требуются дополнительные источники Ti. Эти источники не могут находиться в самих деплетированных перидотитах, содержащих менее 0.1 мас. % TiO_2 . Многие авторы обращают внимание на повышенное содержание TiO_2 (до 7 мас. %) в хромите, ассоциирующемся с титанатами К–Ва (Nixon, Condiliffe, 1989; Bulanova et al., 2004; Rezvukhin et al., 2019), что нетипично для хромита субкратонных деплетированных перидотитов. Очевидно, что эта особенность состава обусловлена взаимодействием хромита с флюидами или расплавами, которые привносят Ti, а также несовместимые элементы в породы. Такое взаимодействие приводит не только к обогащению хромита титаном, но и к образованию ильменита и/или рутила, которые впоследствии служат реагентами для образования титанатов (Konzett et al., 2000; Almeida et al., 2014). Например, структуры образования линдслеит–матиасита по хромсодержащему ильмениту, который сам является продуктом метасоматоза, была обнаружены в ксенолитах из кимберлитов Южной Африки (Konzett et al., 2000). Д.И. Резвухин с соавторами (Rezvukhin et al., 2019) описали полиминеральные включения, состоящие из магнетоплюмбитовых и кричтонитовых фаз в ассоциации со шпинелью, рутилом и Mg-ильменитом в ортопироксене в ксенолитах из трубки Удачная, Якутия. Титанаты в этих включениях часто образуют реакционные зоны между хромитом и рутилом/ильменитом, указывая на реакции между этими минералами с участием обогащенного калием флюида/расплава.

Источниками дополнительного титана для реакций образования К–Ва–титаната могут служить гранат и клинопироксен, которые способны содержать достаточно высокие концентрации как Ti, так и Sr, особенно при высоких давлениях (напр., Zhang et al., 2003). Однако в природных ассоциациях нет свидетельств образования этих фаз непосредственно по гранату и пироксену, хотя включения К–Ва–титанатов известны в хромсодержащих пиробах из ксенолитов и ксенокристов в кимберлитах (Rezvukhin et al., 2018, 2019

и ссылки в этих статьях). Тем не менее, гранат и пироксены могут опосредованно участвовать в образовании титанатов. Титанаты описаны в реакционных каймах вокруг гранатов и пироксенов, где присутствует флогопит (и амфибол). Примером могут служить флогопитовые структуры, ассоциирующийся с полиминеральными агрегатами титанатов со шпинелью и рутилом, в ортопироксенитах трубки Удачная (Rezvukhin et al., 2019). Флогопитовые каймы в этих породах приурочены к контактам хромсодержащего граната и ортопироксена, указывая на реакции, подобные (1)–(5). Из-за ограниченного вхождения во флогопит, Sr из граната образует хромсодержащую шпинель, которая служит реагентом для образования богатых хромом К–Ва–титанатов в ходе метасоматических превращений. Тем не менее, утверждать, что реакции образования флогопита являются обязательными предшественниками реакций образования титанатов, конечно же, нельзя. Эти реакции могут быть разорваны как во времени, так и по P – T условиям. Действительно, ассоциации титанатов без флогопита известны в мантийных ксенолитах (напр. Rezvukhin et al., 2018).

Высокая активность калия в минералообразующей среде, необходимая для образования хромсодержащих К–Ва–титанатов в ассоциациях с флогопитом и калиевым амфиболом, соответствует наивысшим степеням метасоматоза перидотитов. Такие условия создаются либо при непрерывном и интенсивном воздействии ультракалиевых флюидов или расплавов на породы, либо при многоступенчатом процессе с нарастающим эффектом. Например, двухэтапный метасоматический процесс описан Ю. Концеттом с соавторами (Konzett et al., 2013) в ксенолитах шпинельных гарцбургитов из кимберлитов Южной Африки. На первом этапе метасоматического превращения образуются флогопит, калиевый амфибол, титаносодержащие фазы (рутил и шриланкит) и матиасит. Последующий этап метасоматоза проявляется в разложении этих минералов с образованием новых генераций амфибола, флогопита, клинопироксена, оливина, Ti- и Zr-содержащих минералов. В этой ассоциации прайдрит с высоким содержанием Sr замещает матиасит.

Многие авторы считают, что продвинутые стадии метасоматоза связаны с взаимодействием горных пород с ультращелочными флюидами или расплавами с низкой активностью SiO_2 (напр. Konzett et al., 2013), характерной для щелочно-карбонатитовых расплавов. Реликты таких расплавов неоднократно описывались как полиминеральные включения в минералах кимберлитов, включая алмазы, минералов ксенолитов в кимберлитах, в минералах альпинотипных перидотитов. Ассоциации этих включений состоят из смесей карбонатных и силикатных минералов с фосфатами, сульфидами, хлоридами, сульфатами и

другими фазами, что отражает сложный состав захваченных расплавов. Среди фаз, слагающих полиминеральные включения, описаны титанаты. Прайдерит был обнаружен в карбонатно-силикатных включениях в хромите гранатового перидотита в Богемском массиве (Naemura et al., 2015) и в ильменитах кимберлитовой трубки Бултфонтейн, Южная Африка (Giuliani et al., 2012). Минералы группы кричтонита обнаружены в карбонатсодержащих полифазных включениях в хромовых пирропах из кимберлитовой трубки Интернациональная, Якутия (Rezvukhin et al., 2018). На рис. 12 показаны крупные полифазные включения в хромите из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия, содержащие имэнгит и матиасит. Имэнгит ассоциирован с доломитом и флогопитом (а также серпентином и кальцитом – вероятно, продуктами реакции внутри включений при охлаждении $6Dol + 4H_2O + 4SiO_2 = 2Srp + 6Cal + 6CO_2$), тогда как матиасит образует каймы по имэнгиту. Присутствие флогопита, имэнгита и матиасита свидетельствует о высоком изначальном содержании калия во включениях. В отдельных включениях присутствуют зерна рутила, которые служили источником титана для образования титанатов. Очевидно, что включения представляют собой реликты закристаллизованных довольно магнезиальных щелочно-водно-карбонатно-силикатных расплавов, взаимодействие которых с хромитом-хозяином привело к образованию калиевых титанатов.

Эксперименты подтвердили также возможность совместного образования различных титанатов в результате взаимодействия хромита и ильменита с водно-карбонатным калиевым флюидом с различным соотношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$. В метасоматизированных перидотитовых ксенолитах известны ассоциации, содержащие два разных титаната. В этих случаях обычно наблюдаются реакционные отношения между ними. Например, в упомянутых выше ксенолитах шпинелевых гарцбургитов из южноафриканских кимберлитов (Konzett et al., 2013) прайдерит, образовавшийся во время повторной стадии метасоматоза, замещает кричтонитовую фазу. Авторы делают вывод, что вторая стадия метасоматоза была связана с взаимодействием горных пород с флюидами, характеризующимися более высокой активностью калия (Konzett et al., 2013). В. Алмейда и др. (Almeida et al., 2014) заключают, что ксенолиты, содержащие прайдерит, отражают воздействие большего объема калиевых расплавов, чем ксенолиты, содержащие матиасит. Эти наблюдения хорошо согласуются с наблюдаемой в экспериментах последовательностью появления различных титанатов и их ассоциаций в зависимости от соотношения $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$. Прайдерит появ-

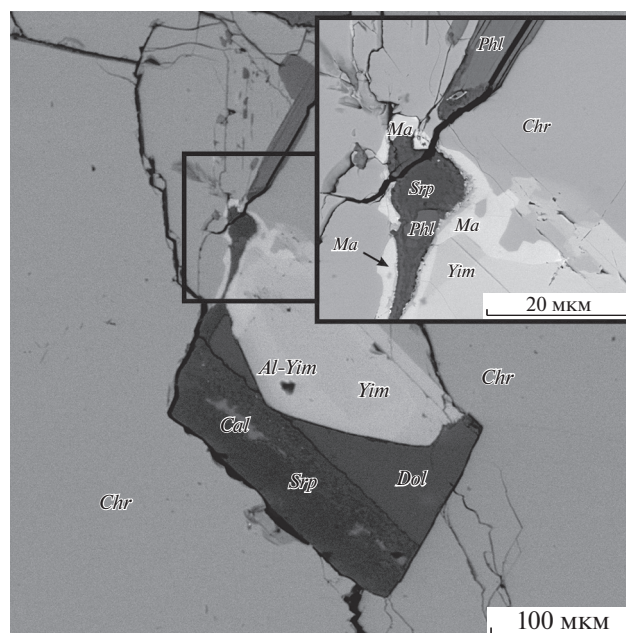


Рис. 12. Полифазное включение в хромите из гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (обр. ГО-125, составы см. рис. 10).

ляется при наиболее высоком значении этого параметра, что соответствует более высокой активности калия. В упомянутых выше полифазных включениях в хромите из ксенолита гранатового лерцолита края кристаллов имэнгита замещены тонкими каймами матиасита (рис. 12). Следующим результатам экспериментов, ассоциация имэнгит + матиасит возникает при реакции хромита и ильменита с флюидом с более высоким соотношением $K_2CO_3/(H_2O + CO_2)$, чем один только имэнгит. Так что замещение имэнгита матиаситом в полифазных включениях можно интерпретировать как результат накопления калиевого компонента в ходе кристаллизации внутри включения и взаимодействия с хромитом-хозяином.

Проведенные эксперименты показывают, что ассоциации калиевых титанатов могут быть индикаторами не только активности калия в процессах мантийного метасоматоза, но и индикаторами давления при этом процессе. Cr-содержащий прайдерит не был обнаружен в системе хромит–ильменит– K_2CO_3 – H_2O – CO_2 при 3.5 ГПа, но он активно кристаллизуется при 5 ГПа. Известно, что прайдерит (в отличие от минералов групп кричтонита и магнетопломбита) является как типичным минералом основной массы лейцитовых лампроитов (Prider, 1939; Norrish, 1951; Jaques et al., 1989; Jaques, 2016), так и встречается в виде включений в алмазах (Jaques et al., 1989). Это указывает на широкий барический интервал кристаллизации прайдерита. На это же указывают эксперименты С. Фоли с соавторами (Foley et al., 1994), в

которых прайдерит кристаллизовался как при 5 ГПа, так и 3.5 ГПа. Однако в этих опытах исследовалась кристаллизация Fe^{3+} и Fe^{2+} -прайдерита без хрома, характерного для лампроитов. Хром-доминантная разновидность прайдерита образуется исключительно в метасоматизированных перидотитовых ксенолитах (Haggerty, 1987, 1991; Konzett et al., 2014; Giuliani et al., 2012; Naemura et al., 2015). А.Л. Джейкс с соавторами (Jaques et al., 1989) специально отмечают, что богатый хромом (до 8 мас. % Cr_2O_3) прайдерит выявлен лишь в тяжелой фракции лампроитов, отражающей минеральный состав дезинтегрированных ксенолитов. Полученные нами результаты указывают на то, что метасоматические реакции, приводящие к образованию богатого хромом прайдерита, характеризуют, вероятно, более глубинные условия метасоматоза в литосферной мантии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данной статье результаты экспериментов моделируют реакции, отражающие различные стадии калиевого метасоматоза перидотитов в условиях субконтинентальной литосферной мантии. Начальные стадии этого процесса выражаются в модификации составов минералов изначальных перидотитов в ходе реакций образования флогопита. Такие реакции, исследованные в системе гранат–ортопироксен в присутствии флюида H_2O – KCl при 3 и 5 ГПа, моделирующие процессы флогопитизации в гранатовых перидотитах и пироксенитах, продемонстрировали закономерные изменения содержания Ca и Cr в гранате и Al и Cr в пироксенах, а также состава новообразованного флогопита, в зависимости от концентрации калиевого компонента во флюиде. Различные тренды в вариациях содержания гроссуляровой и кноррингитовой составляющих в гранате могут отражать разные степени метасоматических преобразований вплоть до полного исчезновения граната и образования ассоциаций флогопита с клинопироксеном и дополнительными хромсодержащими фазами. Дальнейшие преобразования ведут к возникновению иных калиевых минералов. Таковыми, в частности, могут быть калиевые титанаты.

Эксперименты по образованию имэнгита, ма-тиасита и прайдерита в системе хромит–рутил/ильменит– K_2CO_3 – H_2O – CO_2 при 3.5 и 5 ГПа доказали, что эти минералы могут образовываться в ходе реакций хромита с калиевым водно-карбонатным флюидом, но для реализации этих реакций необходимы дополнительные источники титана. В качестве них выступают рутил и ильменит, которые сами по себе обычно являются продуктами модального метасоматоза перидотитов. Эксперименты продемонстрировали, что образо-

вание калиевых титанатов следует за образованием флогопита, а ассоциации титанатов с флогопитом характеризуются более высокой активностью калиевого компонента во флюиде/расплаве, чем образование одного только флогопита. Такие условия могут сформироваться на наиболее продвинутых стадиях мантийного метасоматоза. Тем самым, эксперименты подтверждают вывод, что образование титанатов связано с повторяющимися стадиями метасоматоза в мантийных перидотитах с усиливающимся эффектом. Отношение между титанатами также является функцией активности калиевого компонента в метасоматизирующих флюидах/расплавах и, возможно, давления. Ассоциации, включающие богатый хромом прайдерит, являются показателем наибольшей активности калия в минералообразующей среде и, вероятно, более глубинных условий при мантийном метасоматозе.

Приведенные в статье примеры из природных ассоциаций метасоматизированных перидотитов хорошо иллюстрируют выводы из экспериментов. Они также ставят перед экспериментальными исследованиями новую задачу, заключающуюся в подборе физико-химических условий для воспроизведения описанных реакций в единой серии экспериментов, моделирующих преобразование природных гранатовых перидотитов от начальных реакций образования флогопита до появления дополнительных калиевых фаз, в том числе, калиевых титанатов.

Работа выполнена в рамках тем АААА-А18-118020590140-7 и АААА-А18-118020590148-3 государственного задания ИЭМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бутвина В.Г., Воробей С.С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А., Бондаренко Г.В., Шаповалов Ю.Б. (2019) Экспериментальное изучение образования хромистого прайдерита и имэнгита – продуктов модального мантийного метасоматоза. *ДАН*. **486**(6), 709-713.
- Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В., Аранович Л.Я. (2020) Образование флогопита в системе ортопироксен–гранат в присутствии флюида H_2O – KCl в приложении к процессам мантийного метасоматоза. *ДАН*. **494**(1), 60-65.
- Литвин Ю.А. (1991) *Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли*. М.: Наука, 312 с.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. (2013) Взаимодействие модельного перидотита с флюидом H_2O – KCl : эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемагматического метасоматоза. *Петрология*. **21**(6), 654-672.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. (2016) Реакции – индикаторы активности K и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование. *Геохимия*. **(10)**, 893-908.
- Safonov O.G., Butvina V.G. (2016) Indicator Reactions of K and Na Activities in the Upper Mantle: Natural Mineral As-

- semblages, Experimental Data, and Thermodynamic Modeling. *Geochem. Int.* **54** (10), 858-872.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г., Лиманов Е.В., Косова С.А. (2019) Минеральные индикаторы реакций с участием солевых компонентов флюидов в глубокой литосфере. *Петрология*. **27**(5), 525-556.
- Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. (2015) Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы. *ДАН*. **462**(6), 696-700.
- van Achterbergh E., Griffin W.L., Stiefenhofer J. (2001) Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**, 397-414.
- Almeida V., Janasi V., Svisero D., Nannini F. (2014) Mathiasite-loveringite and priderite in mantle xenoliths from the Alto Paranaíba Igneous Province, Brazil: genesis and constraints on mantle metasomatism. *Open Geosciences*. **6**(4), 614-632.
- Bailey D.K. (1982) Mantle metasomatism – Continued chemical change within the Earth. *Nature*. **296**, 525-580.
- Bailey D.K. (1987) Mantle metasomatism – Perspective and prospect. In: *Alkaline Igneous Rocks*. (Eds. Fitton J.G., Upton B.G.J.) Geological Society Special Publication: London, UK, **30**, 1-13.
- Bulanova G.P., Muchemwa E., Pearson D.G., Griffin B.J., Kelley S.P., Klemme S., Smith C.B. (2004) Syngenetic inclusion of yimengite in diamond from Sese kimberlite (Zimbabwe) – evidence for metasomatic conditions of growth. *Lithos*. **77**, 181-192.
- Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Bondarenko G.V. (2020) Formation of K-Cr titanates from reactions of chromite and ilmanite/rutile with potassic aqueous-carbonic fluid: experiment at 5 GPa and applications to the mantle metasomatism. In: *Advances in Genetic and Experimental Mineralogy* (Eds. Litvin Y.A., Safonov O.G.), Springer Mineralogy, Cham, Chapter 9, 201-222.
- Creighton S., Stachel T., Matveev S., Höfer H., McCammon C., Luth R. W. (2009) Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **157**(4), 491-504.
- Dong Z., Zhou J., Lu Q., Peng Z. (1983) Yimengite, $K(\text{Cr,Ti,Fe,Mg})_{12}\text{O}_{19}$, a new mineral from China. *Kexue Tongbao, Bull. Sci.* **15**, 932-936.
- Edgar A.D., Arima M. (1984) Experimental studies on K-metasomatism of a model pyrolite mantle and their bearing on the genesis of ultrapotassic magmas. *Proc. 27th Int. Geol. Congr. Petrol. (Igneous and Metamorphic Rocks)*. **9**, 509-541.
- Erlank A.J., Rickard R.S. (1977) Potassic richterite bearing peridotites from kimberlite and the evidence they provide for upper mantle metasomatism. (abstr.) *Second International Kimberlite Conference, Santa Fe, New Mexico*.
- Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M.A. (1987) Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. *Mantle metasomatism*, 221-311.
- Foley S., Hofer H., Brey G. (1994) High-pressure synthesis of priderite and members of lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 164-174.
- Frezzotti M.L., Ferrando S. (2018) The role of halogens in the lithospheric mantle. (Eds. Harlov D.E., Aranovich L.Y.) *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*, Cham: Springer, 805-845.
- Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. (2012) Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle. *Geology*. **40**(11), 967-970.
- Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T., Wyatt B.A. (1999) Harzburgite to lherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton Kimberlite, Kimberley, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**, 232-250.
- Haggerty S.E., Smyth J.R., Erlank A.J., Rickard R.S., Danchin R.V. (1983) Lindsleyite (Ba) and mathiasite (K): two new chromium-titanates in the crichtonite series from the upper mantle. *Amer. Miner.* **68**, 494-505.
- Haggerty S.E. (1983) The mineral chemistry of new titanates from the Jagersfontein kimberlite, South Africa: implications for metasomatism in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **47**(11), 1833-1854.
- Haggerty S.E. (1987) Metasomatic mineral titanates in upper mantle xenoliths. In *Mantle Xenoliths* (Eds. Nixon P.H.), J. Wiley and Sons Ltd., Chichester, 671-690.
- Haggerty S.E. (1991) Oxide mineralogy of the upper mantle. (Eds. Lindsley D.H.). *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Reviews in Mineralogy*. **25**, 355-416.
- Harte B. (1983) Mantle peridotites and processes—The kimberlite sample. (Eds. Hawkesworth C.J., Norry M.J.) In: *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*, Shiva: Cheshire, UK, 46-91.
- Ionov D.A., O'Reilly S.Y., Ashchepkov I.V. (1995) Feldspar-bearing lherzolite xenoliths in alkali basalts from Hamar-Daban, southern Baikal region, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **122**, 174-190.
- Jaques A.L., Hall A.E., Sheraton J.W., Smith C.B., Sun S.S., Drew R.M., Foudoulis C., Ellingsen K. (1989) Composition of crystalline inclusions and C-isotopic composition of Argyle and Ellendale diamonds. In: *Kimberlites and related rocks 2: their crust/mantle setting, diamonds, and diamond exploration*. (Eds. Jaques A.L., Ferguson J., Green D.H.) Blackwells, Melbourne, 966-989.
- Jaques A.L. (2016) Major and trace element variations in oxide and titanate minerals in the West Kimberley lamproites, Western Australia. *Mineral. Petrol.* **110**, 159-197.
- Jones A.P., Smith J.V., Dawson J.B. (1982) Mantle metasomatism in 14 veined peridotites from Bultfontein Mine, South Africa. *J. Geol.* 435-453.
- Kiviets G.B., Phillips D., Shee S.R., Vercoe S.C., Barton E.S., Smith C.B., Fourie L.F. (1998) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of yimengite from Turkey Well kimberlite, Australia: the oldest and the rarest. Ext. Abstr. In *7th International Kimberlite Conference*, 432-434.
- Konzett J., Fei Y. (2000) Transport and storage of potassium in the Earth's upper mantle and transition zone: An experimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions. *J. Petrol.* **41**, 583-603.
- Konzett J., Krenn K., Rubatto D., Hauzenberger C., Stalder R. (2014) The formation of saline mantle fluids by open-system crystallization of hydrous silicate-rich vein assemblages—Evidence from fluid inclusions and their host phases in

- MARID xenoliths from the central Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **147**, 1-25.
- Konzett J., Wirth R., Hauzenberger Ch., Whitehouse M. (2013) Two episodes of fluid migration in the Kaapvaal Craton lithospheric mantle associated with Cretaceous kimberlite activity: Evidence from a harzburgite containing a unique assemblage of metasomatic zirconium-phases. *Lithos.* **182-183**, 165-184.
- Konzett J., Yang H., Frost D.J. (2005) Phase relations and stability of magnetoplumbite- and crichtoniteseries phases under upper-mantle $P-T$ conditions: an experimental study to 15GPa with implications for LILE metasomatism in the lithospheric mantle. *J. Petrol.* **46**(4), 749-781.
- Kushiro I., Aoki K. (1968) Origin of some eclogite inclusions in kimberlite. *Amer. Miner.* **53**, 1347-1367.
- Lloyd F.E., Edgar A.D., Forsyth D.M., Barnett R.L. (1991) The paragenesis of upper-mantle xenoliths from the Quaternary volcanics south-east of Gees, West Eifel, Germany. *Miner. Magazine.* **55**, 95-112.
- Menzies M.A., Hawkesworth C.J. (1987) *Mantle Metasomatism*; Academic Press: London, UK, p. 472.
- Naemura K., Shimizu I., Svojtka M., Hirajima T. (2015) Accessory priderite and burbanrite in multiphase solid inclusions in the orogenic garnet peridotite from the Bohemian Massif, Czech Republic. *Mineral. Petrol.* **110**, 20-28.
- Nixon P.H., Condliffe E. (1989) Yimengite of K-Ti metasomatic origin in kimberlitic rocks from Venezuela. *Miner. Magazine.* **53**, 305-309.
- Norrish K. (1951) Priderite, a new mineral from the leucite lamproites of the West Kimberley area, Western Australia. *Miner. Magazine.* **73**, 1007-1024.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L. (2013) *Metasomatism and the chemical transformation of rock*. Springer: Berlin-Heidelberg, 471-533.
- Podpora C., Lindsley D.H. (1984) Lindsleyite and mathiasite: synthesis of chromium-titanates in the crichtonite ($\text{AlM}_{21}\text{O}_{38}$) series. *EOS Transactions, American Geophysical Union.* **65**, 293.
- Prider R.T. (1939) Some minerals from the leucite-rich rocks of the west Kimberley area, Western Australia. *Miner. Magazine.* **25**, 373-387.
- Rezvukhin D.I., Malkovets V.G., Sharygin I.S., Tretiakova I.G., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. (2018) Inclusions of crichtonite-group minerals in Cr-pyropes from the Internationalnaya kimberlite pipe, Siberian Craton: Crystal chemistry, parageneses and relationships to mantle metasomatism. *Lithos.* **308**, 181-195.
- Rezvukhin D.I., Alifirova T.A., Korsakov A.V., Golovin A.V. (2019) A new occurrence of yimengitehawthorneite and crichtonite-group minerals in an orthopyroxenite from kimberlite: Implications for mantle metasomatism. *Amer. Miner.* **104**(5), 761-774.
- Safonov O.G., Butvina V.G., Limanov E.V. (2019) Phlogopite-forming reactions as indicators of metasomatism in the lithospheric mantle. *Minerals.* **9**(11), 685-703.
- Schulze D.J. (1995) Low-Ca garnet harzburgites from Kimberley, South Africa: Abundance and bearing on the structure and evolution of the lithosphere. *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* **100**(B7), 12513-12526.
- Smyth J.R., Erlank A.J., Rickard R.S. (1978) A new Ba-Sr-Cr-Fe titanate mineral from a kimberlite nodule. (abstr.) EOS. American Geophysical Union, **59**, 394.
- Sobolev N.V., Yefimova E.S. (2000) Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds. *International Geology Review.* **42**(8), 758-767.
- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I. (1997) Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia. *Lithos.* **39**, 135-157.
- Thibault Y., Edgar A.D. (1990) Patent mantle-metasomatism: inferences based on experimental studies. *Proc. Ind. Acad. Sci. Earth Planet. Sci.* **99**, 21-37.
- Waters F.G., Erlank A.J. (1988) *Assessment of the vertical extent and distribution of mantle metasomatism below Kimberley, South Africa*. *J. Petrol., Special Lithosphere Issue*, 185-204.
- Wendlandt R.F., Egger D.H. (1980) Stability of sanidine + forsterite and its bearing on the genesis of potassic magmas and the distribution of potassium in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **51**, 215-220.
- Zhang R.Y., Zhai S.M., Fei Y.W., Liou J.G. (2003) Titanium solubility in coexisting garnet and clinopyroxene at very high pressure: the significance of exsolved rutile in garnet. *Earth Planet. Sci. Lett.* **216**, 591-601.